Über die auxochrome Wirkung der Methylmercapto - Gruppe

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Manfred Kollek

aus

Mannheim (Deutschland)

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck Stuttgart

Über die auxochrome Wirkung der Methylmercapto - Gruppe

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Manfred Kollek

aus

Mannheim (Deutschland)

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck Stuttgart

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren R. Wizinger

Lilli Fallab

Basel, am 27. Juni 1967

H. Huber

Dekan

UNIV. LEIDEN BIBL.

Meinen lieben Eltern

Wir stehen alle auf den Schultern
unserer Vorderen.

Arthur Schopenhauer

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Professor Dr. phil. nat. R. W i z i n g e r ,

unter dessen Leitung vorliegende
Arbeit ausgeführt wurde, schulde
ich ganz besonderen Dank für
seine stete Hilfsbereitschaft
und vielen Anregungen, die er mir
jederzeit durch Rat und Tat zuteil
werden ließ.

Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,
das Erforschliche erforscht zu haben
und das Unerforschliche ruhig zu verehren.

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsübersicht

Theoretischer Teil ..... 1 - 107

Einführung und Überblick über die bisherigen Untersuchungen der farbvertiefenden Wirkung der Methylmercapto-Gruppe ..... 2 - 9

Problemstellung ..... 10 - 16

Synthese der einzelnen Methylmercapto-triphenyl-carbinole ..... 17 - 58

Konstitution und Farbe ..... 59 - 107

Triphenylcarbinole mit den klassischen Auxochromen in p-Stellung ..... 59 - 69

Triphenylcarbinole mit Hydroxyl-Gruppen in p-Stellung ..... 70 - 75

Triphenylcarbinole mit Methylmercapto-Gruppen in p-Stellung ..... 75 - 81

Triphenylcarbinole mit den Auxochromen $-O-C_6H_5$, $-S-C_6H_5$ und $-Se-C_6H_5$ in p-Stellung ..... 81 - 85

Triphenylcarbinole mit Auxochromen in o-Stellung ..... 85 - 90

Triphenylcarbinole mit den Auxochromen $-OCH_3$ und $-SCH_3$ in m-Stellung ..... 90 - 94

Versuch einer Deutung der Wirkungsweise der Methylmercapto-Gruppe ..... 95 - 107

Experimenteller Teil ..... 108 - 138

Zusammenfassung ..... 139 - 140

Literaturverzeichnis ..... 141 - 143

Curriculum vitae 144

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0117

Theoretischer Teil

Vorstellungskraft ist wichtiger als Wissen.

Albert Einstein

nführung und Überblick über die bisherigen Untersuchungen der farbvertiefenden Wirkung der Methylmercapto-Gruppe.

In einer ersten, grundlegenden Arbeit aus dem Jahre 1925 machte Brand (1) die Beobachtung, daß bei Ersatz des Sauerstoffs durch hwefel in den Methoxy-triphenyl-carbinolen eine erhebliche Verhiebung der Absorption in den halochromen Lösungen nach längeren llen eintritt. Dies bedeutet, daß in der Reihe der o- und p-subituierten Triphenyl-carbeniumsalze die schwefelhaltigen Methylrcapto-Auxochrome wesentlich stärker bathochrom wirken als die uerstoffhaltigen Methoxy-Auxochrome.

Er stellte ferner fest, daß die Methylmercapto-triphenyl-carbeniumlze gegen Hydrolyse weniger beständig sind als die entsprechenden thoxy-Verbindungen.

K. Brand und Mitarbeiter konnten in den Jahren 1909 - 1937, hrend denen sie den Fragenkomplex dieses Themas bearbeiteten, ch keine Gesamtabsorption der halochromen Lösungen ausmessen. e apparativen Möglichkeiten waren seinerzeit auf den sichtbaren reich des Spektrums beschränkt. Brand arbeitete mit einem Spektrotometer von "König-Martens", bei welchem der Verlauf der Absoonsbanden visuell ermittelt werden mußte. Infolgedessen sind seine swertungen und Angaben, insbesondere diejenigen über die Extinkonswerte ε, naturgemäß mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. kam ihm auch nur darauf an, die dem Auge sichtbare farbvertiende Wirkung der Methylmercapto-Gruppe angenähert zu ermitteln und t der Methoxy-Gruppe und Dimethylamino-Gruppe zu vergleichen.

Zunächst befaßte sich K. Brand mit o-substituierten Methoxy- und thylmercapto-triphenyl-carbinolen. Die entsprechenden o-Dimethylino-triphenyl-carbinole kamen für die Absorptionsmessungen nicht Frage, da deren einsäurige Farbsalze nicht beständig sind. In urer Lösung findet bekanntlich leicht Protonierung der Dimethylino-Gruppe statt.

Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die gemessenen Absorptionsxima sowie über die zugehörigen Werte der Extinktionen der Farblze, welche an Lösungen mit Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ lar in einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure im Verhältss 1:1 bestimmt wurden.

Tabelle 1

Methoxy-	o-	o.o'-	o.o'.o"-
λ max. (ε)	550 mμ (2485)	495 mμ (9678) 577 mμ (7460)	540 mμ (12787)

Das o-Monomethoxy-triphenyl-carbenium-chlorid zeigt im sichtbaren Gebiet eine Bande mit einem Maximum bei 550 mμ; die Lösung ist rot.

Wird im zweiten Phenylring die o-Stelle ebenfalls mit einem Methoxy-Auxochrom besetzt, so ergeben sich zwei Maxima mit einer erheblichen Steigerung der Molarextinktion. Die Salzfarbe dieser Lösung ist braunviolett.

Im o.o'.o"-Trimethoxy-triphenyl-carbenium-chlorid tritt dann wohl eine weitere Erhöhung der Molarextinktion ein, aber daneben macht sich ein beträchtlicher hypsochromer Effekt von 37 mμ bemerkbar; die salzsaure Lösung dieser Verbindung ist blauviolett.

Wesentlich stärker bathochrom als die o-ständigen Methoxy-Gruppen wirken die Methylmercapto-Gruppen. Schon eine einzige Methylmercapto-Gruppe in o-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom hat eine viel grössere Farbvertiefung zur Folge als drei o-ständige Methoxy-Gruppen zusammen. Die salzsaure Lösung der Verbindung ist nämlich gelbgrün. Im sichtbaren Spektralbereich konnte Brand das Absorptionsmaximum nicht ermitteln.

Ein ähnliches Bild ergab sich beim Einführen der zweiten und dritten o-Methylmercapto-Gruppe, deren Maxima ebenso im äußersten Rot liegen. Dies bedeutete damals, daß das Absorptionsmaximum wiederum nicht bestimmbar war. Der bathochrome Effekt gegenüber den entsprechenden Methoxy-Verbindungen machte sich erneut in einer satten grünen Farbe der Carbeniumsalz-Lösungen bemerkbar.

Nachstehende Tabelle soll die von Brand gefundenen visuellen Farbunterschiede verdeutlichen. Die Farbangaben beziehen sich auf Lösungen der Carbinole in Eisessig-Schwefelsäure.

Tabelle 2

iphenyl-carbinol: gelb	o-	o.o'-	o.o'.o"-
thoxy-	kirschrot	braunviolett	blauviolett
thylmercapto-	gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün
methylamino-	blauviolett	-	-

Bei der optischen Untersuchung der p-Methoxy- und p-Methylmercapto-triphenyl-carbenium-chloride zeigte sich, daß die Molarextinkonen wesentlich größer waren als die der entsprechenden o-Verbindngen. Die bathochrome Wirkung der Auxochrome in p-Stellung nimmt der Reihenfolge Methoxy-, Dimethylamino-und Methylmercapto-Gruppe .

Die nächste Tabelle orientiert über die von Brand ausgemessenen sorptionsmaxima, sowie die Extinktionswerte der Farbsalze mit ständigen Methoxy-Auxochromen. Die Messungen erfolgten an $5 \cdot 10^{-5}$ laren Lösungen in einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure Verhältnis 1:1.

Tabelle 3

thoxy-	p-	p.p'-	p.p'.p"-
max. (ε	470 mμ (40	500 mμ (655	480 mμ (60

Eine zum zentralen Kohlenstoffatom p-ständige Methoxy-Gruppe rkt ein Absorptionsmaximum im Blaugrün. Die zweite sich in p-Stelng befindende Methoxy-Gruppe erhöht die Molarextin[illegible] und macht nen bathochromen Effekt von 30 mμ aus. Das Absorptionsmaximum des p'.p"-Trimethoxy-triphenyl-carbenium-chlorids ist dagegen um den trag von 20 mμ hypsochrom verschoben. Bei diesem Farbsalz mißt and einen niedrigeren Extinktionswert als beim Dimethoxy-Körper.

Der hypsochrome Effekt der dritten Methoxy-Gruppe erinnert an die viel diskutierte hypsochrome Wirkung der dritten Dimethylamino-Gruppe beim Übergang vom Malachitgrün (λ max. 620 mμ) zum Kristallviolett (λ max. 590 mμ).

In nachstehender Tabelle sind die Meßergebnisse der drei verschiedenen Methylmercapto-triphenyl-carbeniumsalze, gemessen als $5 \cdot 10^{-5}$ molare Lösungen von Eisessig und konz. Salzsäure im Verhältnis 1:1, angegeben.

Tabelle 4

Methylmercapto-	p-	p.p'-	p.p'.p"-
λ max. (ε)	546 mμ (24910)	470 mμ (37130) 600 mμ (66720)	577 mμ (65600)

Das Maximum des p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-chlorids ist gegenüber demjenigen des analogen Methoxy-Körpers um 76 mμ nach längeren Wellen verschoben. Die Molarextinktion vermindert sich hingegen stark. Unter dem Einfluß der zweiten Methylmercapto-Gruppe tritt gar ein bathochromer Effekt von 100 mμ auf, unter gleichzeitiger Erhöhung der Molarextinktion in der Hauptabsorptionsbande. Dieser ist im blauen Spektraldrittel ein zweites, weniger hohes Maximum vorgelagert. Beim Einführen des dritten Methylmercapto-Auxochroms in p-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom geht das Maximum nach 577 mμ zurück. Das heißt es zeigt sich auch hier die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms. Gegenüber der analogen Methoxy-Verbindung (λ max. 480 mμ) bewirken die drei Methylmercapto-Gruppen eine Farbvertiefung von 97 mμ. Beim Di- und Trimethylmercapto-Farbsalz findet Brand nahezu die gleichen Extinktionswerte.

Im Folgenden sind noch die Spektraldaten der mono-, di- und trip-substituierten Dimethylamino-triphenyl-carbenium-chloride aufgeführt. Das p-Dimethylamino-triphenyl-carbinol wurde als $2 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung in einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure, Malachit-

ün und Kristallviolett als $2 \cdot 10^{-5}$ molare Lösungen in stark ver-
nntem Eisessig ausgemessen.

Tabelle 5

methylamino-	p-	p.p'-	p.p'.p"-
max. (ε)	460 mμ (11175)	620 mμ (74133)	590 mμ (73871)

Das von Brand mit dem Spektrophotometer von "König-Martens" haltene Absorptionskurvenstück des p-Dimethylamino-triphenyl-rbenium-chlorids zeigt ein Maximum am blauen Spektralende. Die llenlänge stimmt in etwa überein mit derjenigen des entsprechenden Methoxy-Salzes. Der Extinktionswert vermindert sich dagegen auf st den vierten Teil. Wir werden auf diese merkwürdige Erscheinung äter nochmals zurückkommen.

Nach den Angaben Brands ist die bathochrome Wirkung der Methyl-rcapto-Gruppe gegenüber dem Dimethylamino-Auxochrom um einen Be-rag von 86 mμ verstärkt. Auch die Molarextinktion steigt um mehr s dem doppelten Wert an. Hier wirkt also die Methylmercapto-Gruppe ärker bathochrom als die Dimethylamino-Gruppe.

Ganz besonders bemerkenswert ist aber dann der Absorptionsverlauf im Malachitgrün und Kristallviolett. Gegenüber dem entsprechenden p'-Dimethoxy-triphenyl-carbenium-chlorid zeigt sich beim Malachit-rün wohl eine bathochrome Verschiebung von 120 mμ mit einem ähn-chen Kurvenverlauf. Auch beim Kristallviolett tritt, verglichen t dem Trimethoxy-carbeniumsalz, eine Erhöhung des Absorptionsmaxi-ms um 110 mμ nach längeren Wellen hin auf, unter mäßiger Erhöhung r Extinktion. Der Vergleich der Absorptionswerte des Malachitgrüns t dessen Methylmercapto-Analogen zeigt jedoch, daß sich die Haupt-sorptionsbande des Letzteren um 20 mμ nach kürzeren Wellen hin ver-hoben hat; hier ist es also umgekehrt: Das di-p-substituierte methylamino-Produkt ist überlegen, die Absorption dem entsprechenden thylmercapto-Produkt gegenüber also bathochrom verschoben.

Auch das Kristallviolett zeigt eine geringe Überlegenheit der methylamino-Auxochrome im Vergleich mit dem Farbsalz mit drei

p-ständigen Methylmercapto-Auxochromen. Hier macht die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums 13 mμ aus. Die Extinktionswerte von Malachitgrün und Kristallviolett und deren Methylmercapto-Analogen sind jeweils annähernd gleich. Die Absorptionsbanden stimmen nach Breite und Höhe fast überein.

Nachfolgende Tabelle soll zusammenfassend auch die visuellen Farbeindrücke einander gegenüberstellen. Die Farbangaben beziehen sich auf Lösungen der Carbinole in einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure.

Tabelle 6

Triphenyl-carbinol: gelb	p-	p.p'-	p.p'.p"-
Methoxy-	orange	rotorange	orangerot
Methylmercapto-	rotviolett	blaugrün	blauviolett
Dimethylamino-	orange	blaugrün	violett

Wir stellen fest, daß die Farbtöne in der Methylmercapto- und Dimethylamino-Reihe bei den Di- und Trisubstitutionsprodukten sehr ähnlich sind, bei den Monosubstitutionsprodukten zeigt sich die Überlegenheit der Methylmercapto-Gruppe. Wesentlich heller sind die Farbtöne der Methoxy-Farbsalze, doch zeigt sich eine gleichsinnige Veränderung der Farbtöne wie in den beiden anderen Reihen: Beim Übergang von den Verbindungen mit einem Auxochrom zu denjenigen mit zwei Auxochromen Farbvertiefung, beim Übergang von der Di-Reihe zur Tri-Reihe schwacher Rückgang der Farbtiefe. Wir haben es hier, wie bereits schon oben angedeutet, mit dem bekannten Phänomen des dritten Auxochroms zu tun.

Zwölf Jahre später - 1937 - publizierten K. Brand, W. Gabel, E. Rosenkranz (2) eine Arbeit, in der sie den Einfluß des m-ständigen Methylmercapto-Auxochroms im Triphenylcarbinol auf die Farbe und Absorption untersuchten. Da sie aber auf präparative Schwierigkeiten stießen, blieben diese Forschungen in den Anfängen stecken.

Lediglich das m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol konnten sie
n isolieren und optisch untersuchen. Der Vergleich der Spektral-
en mit dem entsprechenden o-Methylmercapto-Analogen läßt darauf
ließen, daß sie hier - im Gegensatz zu den früheren Arbeiten -
h die Möglichkeit hatten, den Absorptionsverlauf des o-Mono-
oduktes im sichtbaren Gebiet zu bestimmen. Brand verfolgt in dieser
eit die Absorption bis in die Gegend von 250 mμ hinunter. Leider
lt er nicht mit, nach welchem Verfahren er seine Kurven ausge-
sen hat. Man muß annehmen, daß er sich einer der photographischen
thoden bedient hat.

Die Absorptionsmessungen erfolgten in einer Mischung aus gleichen
mteilen Eisessig und Perchlorsäure 70 %. Beide Triaryl-Körper,
r eine mit o-ständiger, der andere mit m-ständiger Methylmercapto-
ppe, zeigen in der Gegend von 265 mμ Absorptionsbanden, deren
ximum unter den angewandten Versuchsbedingungen aber nur beim
Produkt gefunden wurde. Diese kurzwelligen Banden sinken bei etwa
0 mμ (o-) bzw. 310 mμ (m-) auf ein Minimum ab, dann steigen die
rven zu stark ausgeprägten Gipfeln im sichtbaren Gebiet an. Die
ximale Absorption der m-Verbindung liegt bei etwa 420 mμ, die
s o-Methylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorates zwischen
5 und 450 mμ. Das heißt, daß das m-ständige Auxochrom nicht so stark
thochrom wirkt wie das o-ständige. Die Hauptabsorptionsbande zeigt
i beiden Substanzen wohl einen sehr ähnlichen Verlauf, doch erreicht
e Molarextinktion von [illegible] -triphenyl-carbenium-perchlorat
t 25000 nicht diejenige des m-Methylmercapto-triphenyl-carbenium-
rchlorates bei 30000. Auf diese Aussagen müssen wir weiter unten
rückkommen. Nach einem Abklingen der Absorption in der Gegend von
0 mμ stellt Brand nach längeren Wellen hin einen schwachen Wieder-
stieg fest. Er vermutet, daß sich im äußersten Rot Maxima befinden
rften.

Abschließend sollen die von K. Brand und Mitarbeitern (1), (2)
fundenen optischen Spektraldaten der Farbsalze aus Triphenylcar-
nolen mit Methoxy-, Dimethylamino- und Methylmercapto-Auxochromen
den drei möglichen Stellungen zum zentralen Kohlenstoffatom ta-
[illegible] werden.

Die Werte von log ε sind von uns nach den Angaben Brands für die
larextinktion berechnet worden.

Tabelle 7

Triphenyl-carbeniumsalz	λ max. (ε / log ε)	Halochromie
o-Mono-methoxy-	550 mμ (2485 / 3.40)	kirschrot
o.o'-Di-methoxy-	577 mμ (7460 / 3.87)	braunviolett
o.o'.o"-Tri-methoxy-	540 mμ (12787 / 4.11)	blauviolett
o-Mono-dimethylamino-	-	blauviolett
o.o'-Di-dimethylamino-	-	-
o.o'.o"-Tri-dimethylamino-	-	-
o-Mono-methylmercapto-	450 mμ (25000 / 4.40)	gelbgrün
o.o'-Di-methylmercapto-	-	gelbgrün
o.o'.o"-Tri-methylmercapto-	-	gelbgrün
m-Mono-methoxy-	-	-
m.m'-Di-methoxy-	-	-
m.m'.m"-Tri-methoxy-	-	-
m-Mono-dimethylamino-	-	-
m.m'-Di-dimethylamino-	-	-
m.m'.m"-Tri-dimethylamino-	-	-
m-Mono-methylmercapto-	420 mμ (30000 / 4.48)	gelbgrün
m.m'-Di-methylmercapto-	-	-
m.m'.m"-Tri-methylmercapto-	-	-
p-Mono-methoxy-	470 mμ (46280 / 4.67)	orange
p.p'-Di-methoxy-	500 mμ (65530 / 4.82)	rotorange
p.p'.p"-Tri-methoxy-	480 mμ (60350 / 4.78)	orangerot
p-Mono-dimethylamino-	460 mμ (11175 / 4.05)	orange
p.p'-Di-dimethylamino-	620 mμ (74133 / 4.87)	blaugrün
p.p'.p"-Tri-dimethylamino-	590 mμ (73871 / 4.87)	violett
p-Mono-methylmercapto-	546 mμ (24910 / 4.40)	rotviolett
p.p'-Di-methylmercapto-	600 mμ (66720 / 4.82)	blaugrün
p.p'.p"-Tri-methylmercapto-	577 mμ (65600 / 4.82)	blauviolett

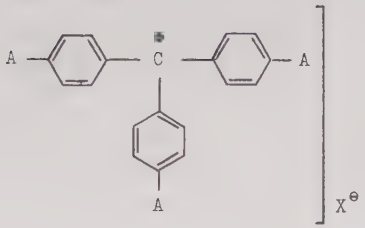
Problemstellung.

Die vorstehend erörterten Arbeiten und Erkenntnisse K. Brands
ten uns als Grundlage und Ausgangspunkt zu unseren neuen Unter-
uungen.
Brands Aussagen und Deutungen über die Auxochromwirkung der
ylmercapto-Gruppe mußten sich seinerzeit auf die mit Methylmercapto-
ppen p-substituierten Triaryl-carbeniumsalze beschränken, da er
bei diesen mit seiner "König-Martens"-Apparatur den Kurvenverlauf
essen konnte. Nur dort konnte er quantitative Vergleiche mit den
logen Mono-, Di- und Tri-dimethylamino- und Mono-, Di- und Tri-
noxy-triphenyl-carbeniumsalzen anstellen.

Wie wir bereits darlegten, wirkt die p-ständige Methylmercapto-
ppe wesentlich stärker bathochrom als die Methoxy-Gruppe. Das
nomethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz ist sogar tiefer farbig
das p-Monodimethylamino-Farbsalz.
Wir sahen außerdem, daß die Farbsalze mit Methylmercapto-Gruppen
entlich hydrolysenempfindlicher sind als die analogen Verbindungen
Methoxy-Gruppen oder gar mit Dimethylamino-Gruppen. Dieser Befund
llt uns vor ein schwerwiegendes Problem.

Ein Auxochrom übt in einem farbigen System bekanntlich eine drei-
he Wirkung aus: Es wirkt bathochrom, das heißt es verschiebt das
gwellige Maximum nach längeren Wellen. Es wirkt außerdem hyperchrom,
heißt es verstärkt die Molarextinktion. Drittens wirkt es basi-
ätsverstärkend, was bei Farbsalzen in einer Verstärkung der Hydro-
enbeständigkeit zum Ausdruck kommt.
Naheliegend und weitverbreitet ist die Anschauung, daß diese drei
kungen - in großen Zügen wenigstens - gleichsinnig verlaufen. Es
d meist angenommen, daß ein stark basisches, das heißt leicht
ktronen zur Verfügung stellendes Auxochrom, auch entsprechend stark
hochrom und hyperchrom wirkt.
Eine kritische Betrachtung allein schon der am meisten gebrauchten
ochrome zeigt aber, daß dies nicht überall der Fall ist. Betrachten
nur die Reihe der Triaryl-carbeniumsalze mit drei p-ständigen
ochromen:

Tabelle 8

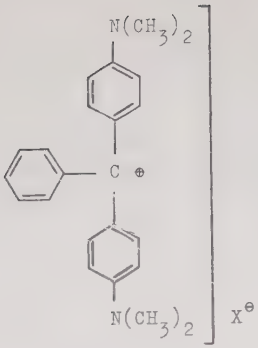


allgemeine Carbenium-Extremformel!

A =	Lösungsfarbe	λ max.	(log ε)	
H-	gelb	432 mμ	(4.57)	(eigene Messung)
CH_3-	orange	450 mμ	(4.70)	(3)
CH_3O-	orangerot	486 mμ	(4.94)	(4)
H_2N-	blaurot	546 mμ	(4.90)	(3)
$(CH_3)_2N$-	violett	590 mμ	(5.00)	(3)
C_6H_5-HN-	blau	598/590 mμ	(4.59)	(5), (6)

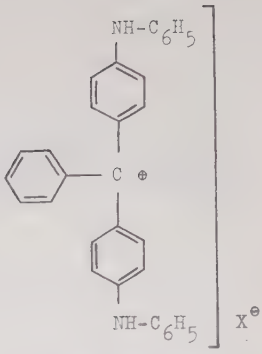
Die angegebenen Zahlen sind mit einer gewissen Zurückhaltung zu bewerten. Die Angaben der einzelnen Autoren schwanken etwas. So finden wir für den zuletzt angeführten Farbstoff, das Anilinblau sowohl 590 mμ (5), 593 mμ (7) wie 598 mμ (6) für das langwellige Maximum angegeben.

Über zuverlässigere Angaben verfügen wir beim Farbsalzpaar mit zwei Auxochromen:



Malachitgrün (8)

λ max. (log ε): 620 mμ (4.66)



Diphenylamingrün (9)

λ max. (log ε): 633 mμ (4.76)

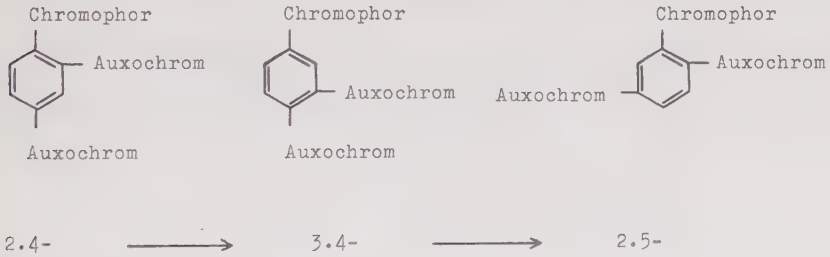
Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die Phenylamino-Gruppe stärker bathochrom wirkt als die Dimethylamino-Gruppe. Dies ist nicht nur in der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe, sondern auch in der Klasse der Azine und in anderen Farbstoffklassen zu beobachten.

Nun ist aber die Phenylamino-Gruppe bekanntlich wesentlich weniger basisch als die Dimethylamino-Gruppe und trotzdem wirkt sie stärker bathochrom. Wir begegnen hier - wenn auch weniger deutlich ausgeprägt - dem gleichen Phänomen, wie bei der Gegenüberstellung der Triaryl-carbeniumsalze mit Methylmercapto- und mit Methoxy-Gruppen: Die Methylmercapto-Gruppe wirkt wesentlich weniger basizitätsverstärkend als die Methoxy-Gruppe und doch wirkt sie erheblich mehr bathochrom als diese. Die stärkere Hydrolysenbeständigkeit bei den Farbsalzen mit Methoxy-Gruppen bedeutet, daß die Methoxy-Gruppe ihr unbesetztes Elektronenpaar in stärkerem Maße anteilig werden läßt als die Methylmercapto-Gruppe. Der stärkere bathochrome Einfluß der Methylmercapto-Gruppe muß also auf eine andere Ursache zurückzuführen sein als auf das Anteiligwerden des Elektronenpaares.

Die Tatsache, daß zum Chromophor, das heißt zur elektronenbindenden Gruppe, o- und p-ständige Auxochrome die Hydrolysenbeständigkeit verstärken, ist eines der Hauptargumente zugunsten der alten Chinontheorie der Farbstoffe bzw. ihrer heutigen, modernisierten Form, der Mesomerielehre. Die m-ständigen Auxochrome haben nur einen geringen Einfluß auf die Hydrolysenbeständigkeit von Farbsalzen, was damit erklärt wird, daß m-Chinone nicht existenzfähig sind. Unter dem Eindruck dieser Argumente ist vielfach nicht genügend berück-

sichtigt worden, daß m-ständige Auxochrome doch farbvertiefend wirken. Es sei nur daran erinnert, daß aus dem fast farblosen Nitrobenzol durch Einführung einer Amino-Gruppe in m-Stellung das gelbe m-Nitranilin entsteht. Die Aussage, daß es sich hier um eine Induktionswirkung handle, kann nicht voll befriedigen.

Auf dem Gebiet des "Verteilungssatzes der Auxochrome" finden sich geradezu frappante Beispiele dafür, daß erhebliche Farbvertiefungen eintreten können, ohne nennenswerte Verstärkung der Hydrolysenbeständigkeit, das heißt ohne daß die Auxochrome ihre unbesetzten Elektronen dem Chromophor in stärkerem Umfang zur Verfügung stellen. H. Kauffmann (10), (11), (12), (13) hat in einer Reihe von Arbeiten in den Jahren 1906 - 1920 darauf hingewiesen, daß bei Benzolderivaten mit Auxochromen in 2.4-, 3.4- und 2.5-Stellung zum Chromophor die Farbtiefe zunimmt von 2.4- zum 3.4- und 2.5-Derivat.



Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen.

Besonders eindrucksvoll sind die Verhältnisse bei den Farbsalzen aus Methoxy-triphenyl-carbinolen. H. Kauffmann mußte sich seinerzeit damit begnügen die subjektiven Farbtöne anzugeben, da ihm ein geeigneter Spektralapparat nicht zur Verfügung stand. H. Kauffmann und F. Kieser (14) haben auch versucht die Basizitäten, das heißt die Hydrolysenbeständigkeit ihrer Farbsalze zu bestimmen mit Hilfe der alten Methode von A. Baeyer und V. Villiger (15). Es wurden äquivalente Mengen der Substanzen in einem bestimmten Volumen Eisessig-Schwefelsäure gelöst; zum Beispiel ein Millimol in 5 ml Eisessig plus 1 ml einer Lösung von 10 % Schwefelsäure in Eisessig. Dann wurde 75 prozentiger Alkohol bis zur Entfärbung zugegeben. Das Volumen

erhaltigen Alkohols, welches zur Entfärbung der Lösung von
henylcarbinol in dem genannten Säuregemisch erforderlich war,
e als Einheit festgesetzt. Dieses Verfahren ist keineswegs exakt,
attet aber doch eine relative Einstufung. Es ist sehr bedauerlich,
bis heute nur wenige exakte Basizitätsbestimmungen durchgeführt
.

euerdings wurden die von H. Kauffmann und seiner Schule angege-
n Beispiele von G. Pissiotas (4) nachgearbeitet und die Spektren
it als möglich quantitativ ausgemessen. In der nachfolgenden
mmenstellung sind außer den Farbtönen und Basizitäten auch die
welligen Absorptionsmaxima und deren Molarextinktion angegeben.
ür die Farbsalze aus den drei isomeren Dimethoxy-triphenyl-car-
len gilt:

Tabelle 9

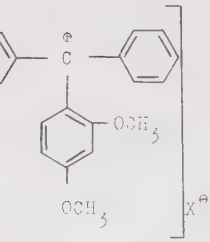
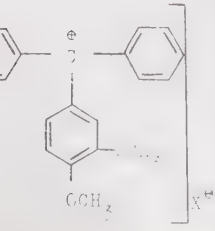
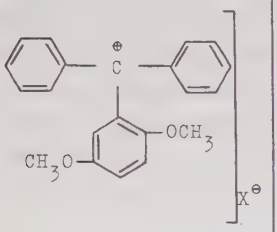
	Auxochrom-Stellung	Halochromie	λ max. (log ε)	Basizität
	3.4-	rotorange	[illegible]	[illegible]
	3.4-	rot	[illegible]	[illegible]

Tabelle 9 (Fortsetzung)

	Auxochrom-Stellung	Halochromie	λ max. (log ε)	Basizität
	2.5	grün	680 mμ (2.98)	6.0

Von den Tetra- und Hexamethoxy-triphenyl-carbinolen standen nur die 2.4- und 2.5-Derivate zur Verfügung:

Tabelle 10

Methoxy-triphenyl-carbinol	Halochromie	λ max. (log ε)	Basizität
2.4, 2'.4'-	rotviolett	565 mμ (4.40)	1200
2.5, 2'.5'-	grün	725 mμ (3.70)	ca. 9
2.4, 2'.4', 2".4"-	violettrot	559 mμ (4.50)	∞
2.5, 2'.5', 2".5"-	grün	668 mμ (3.99)	ca. 11

Bei den Farbsalzen mit 2.4-ständigen Methoxy-Gruppen ist die Hydrolysenbeständigkeit am größten. Dies erscheint verständlich, weil hier beide Auxochrome in Konjugation zum Chromophor stehen und somit die unbesetzten Elektronenpaare anteilig werden können, unter Annäherung an einen p- und o-chinoiden Zustand. Beachtenswert ist, daß die Salze des 2.4, 2'.4', 2".4"-Hexamethoxy-triphenyl-

carbinols völlig hydrolysenbeständig sind. Dieses Carbinol löst sich bereits in verdünnter Essigsäure unter Farbsalzbildung. Dagegen haben 2.5-ständige Auxochrome nur einen minimen Einfluß auf die Hydrolysenbeständigkeit. Und doch absorbieren die entsprechenden Farbsalze bei ganz erheblich längeren Wellen als die 2.4-Isomeren. Es werden also durch die 2.5-ständigen Auxochrome sehr starke bathochrome Effekte hervorgerufen, obwohl sie ihre unbesetzten Elektronen dem Chromophor nur in sehr geringem Maße zur Verfügung stellen. Daß hier eine andere Ursache als Resonanz im üblichen Sinne am Werk ist, geht auch aus der Form der Absorptionskurven hervor. Die langwelligen Banden der 2.4-Isomeren sind sehr steil und weisen eine hohe Molarextinktion auf, während diejenigen der 2.5-Isomeren sehr breit und niedrig sind. In den 2.5-Isomeren befindet sich das 5-ständige Auxochrom in m-Stellung zum Chromophor und doch ist es optisch stark wirksam.

Recht anschaulich in Erscheinung tritt die Wirkung des 5- oder m-ständigen Methoxy-Auxochroms beim Vergleich mit den Farbsalzen der o-Reihe:

Tabelle 11

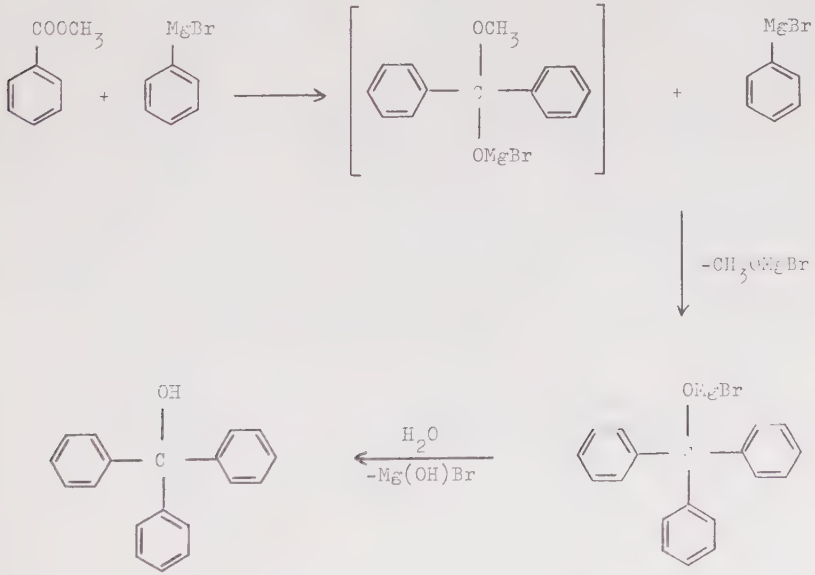
Methoxy-triphenyl-carbinol	Halochromie	λ max. [illegible]
2-	[illegible]	[illegible]
2.5-	[illegible]	[illegible]
2, 2'-	violett	590 mμ (5.00)
2.5, 2'.5'-	grün	725 mμ (3.76)
2, 2', 2"-	violett	[illegible]
2.5, 2'.5', 2".5"-	grün	[illegible]

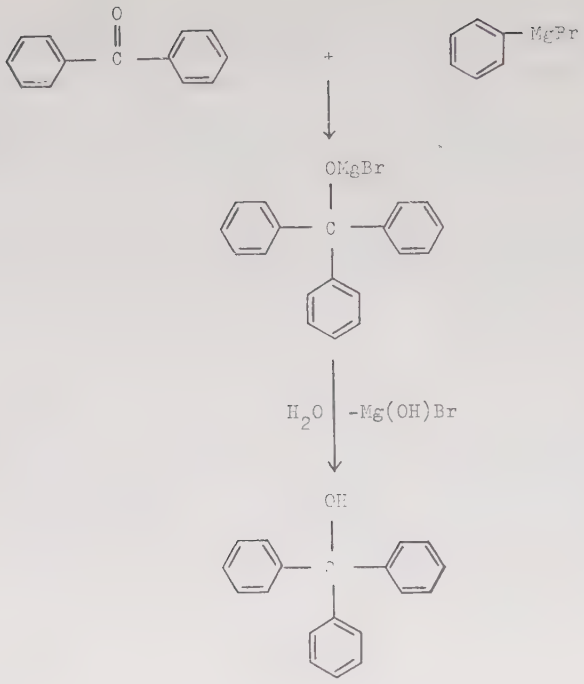
Auf einen Deutungsversuch für den "Verteilungseffekt der Methoxyle" wird weiter unten eingegangen werden. Nach alledem erscheint es dringend geboten, auch die Farbsalze mit m-ständigen Methylmercapto-Auxochromen in unsere Betrachtung mit einzubeziehen.

Synthese der einzelnen Methylmercapto-triphenyl-carbinole.

Im Folgenden soll zunächst über unsere Versuche zur Darstellung der für die genaue Ermittlung der Auxochromwirkung der Methylmercapto-Gruppe benötigten Verbindungen in der Triphenylmethan-Reihe berichtet werden. Im experimentellen Teil der Arbeit beschränken wir uns auf die Mitteilung der für eine etwaige Nacharbeitung bestimmten Arbeitsvorschriften, sowie der zugehörigen Spektraldaten und Analysenwerte, während wir hier auch die Schwierigkeiten, die es zu überwinden galt, darlegen.

Die wichtigste allgemeine Darstellungsweise für Triphenylcarbinole verläuft bekanntlich nach dem Grignard'schen Verfahren, wobei Phenylcarbonsäureester oder Diphenylketone mit Phenylmagnesiumhalogeniden umgesetzt werden. So bildet sich zum Beispiel der Grundkörper, das Triphenylcarbinol, aus Benzoesäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid oder aus Benzophenon und Phenylmagnesiumbromid:





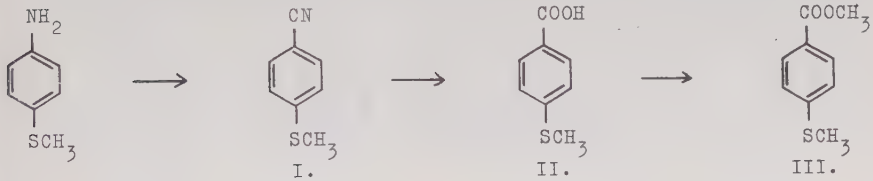
Grundsätzlich nach dem gleichen Verfahren wurden die Derivate mit Methylmercapto-Gruppen aus Ausgangsmaterialien, die mit Methylmercapto-Gruppen behaftet waren, hergestellt.

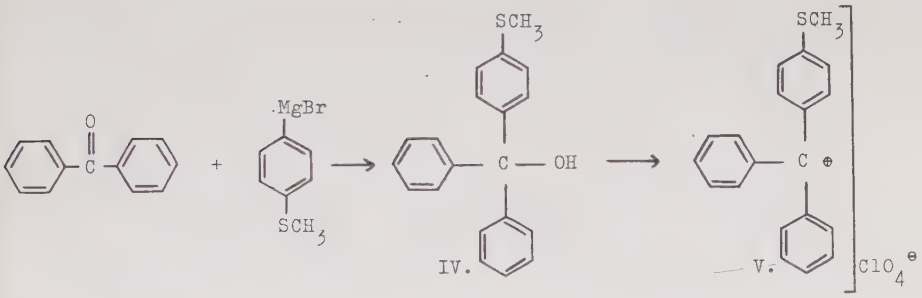
Zunächst haben wir die von K. Brand (1) dargestellten mono-, di- und tri-p- und die entsprechenden o-Methylmercapto-triphenylcarbinole erneut synthetisiert und dann die Reihe durch die Herstellung der noch fehlenden, analogen m-Verbindungen ergänzt.

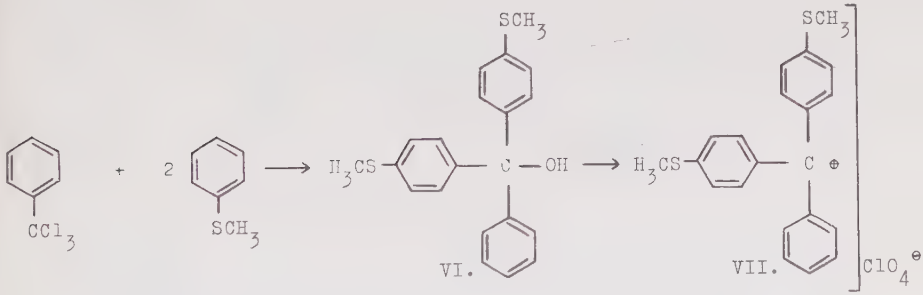
Beginnen wir mit der Besprechung der p-substituierten Triphenylcarbinole und deren Ausgangsprodukte.

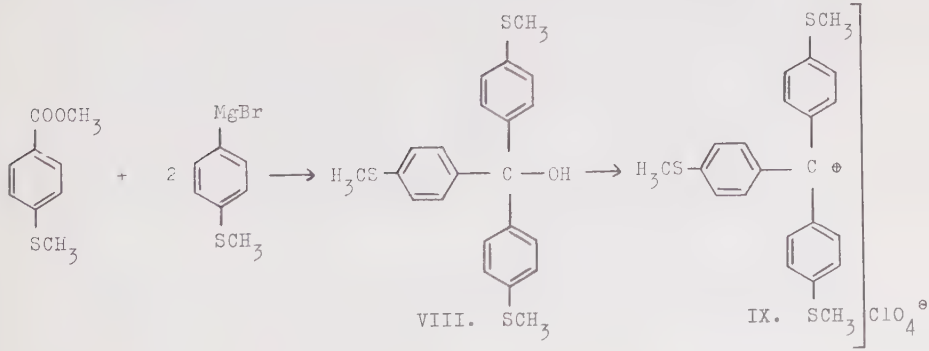
F o r m e l b i l d

über die Synthesewege der p-Methylmercapto-triphenyl-carbinole.



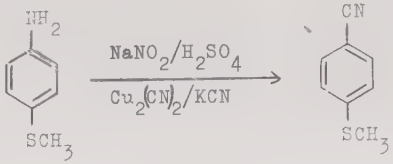






I. p-Methylmercapto-benzonitril

Die Synthese des p-Methylmercapto-benzonitrils erfolgte nach folgendem Formelbild:



Wie von K. Brand, O. Stallmann (16) beschrieben, wurde p-Methylmercapto-benzonitril durch Diazotieren von p-Amino-thioanisol* und anschließende Sandmeyer-Reaktion mit Kalium-kupro-cyanid hergestellt. Die Isolierung des Rohproduktes bereitete insofern Schwierigkeiten, als dieses über eine Woche lang mit Wasserdampf behandelt werden mußte.

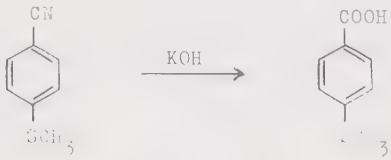
Das p-Methylmercapto-benzonitril kristallisierte aus Methanol in weißen Blättchen mit einem Fp. 61°- 62°; die Ausbeute an Reinprodukt betrug 10.8 g, was 25 % der Theorie entspricht. Brand und Stallmann erhielten aus dem gleichen Ansatz 15 - 20 g Rohprodukt von p-Methylmercapto-benzonitril mit dem Fp. 64°.

Zur Ausmessung des Absorptionsspektrums wurde das Nitril in Alkohol gelöst. Die farblose Lösung ergab folgende Maxima:

λ max. (log ε): 223 mμ (3.96)
287 mμ (4.31)

II. p-Methylmercapto-benzoesäure

Die Darstellung der p-Methylmercapto-benzoesäure wurde nach folgendem Schema ausgeführt:



*Bezogen bei: Ega-Chemie KG., Keppler & Reif, Steinheim a. A. (D) und Chemicals Procurement Laboratories Inc., New York (USA).

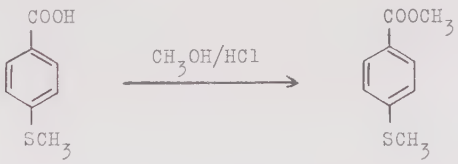
Die Verseifung des Nitrils I. zur entsprechenden Benzoesäure wurde ebenfalls nach den Angaben von K. Brand, O. Stallmann (16) durchgeführt. Dazu war 38-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge erforderlich. Nach dem Eingießen in Wasser und Ansäuern mit konz. Salzsäure fiel die p-Methylmercapto-benzoesäure, entsprechend den Angaben von Brand und Stallmann, in quantitativer Ausbeute an. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol lag sie in Form langer farbloser Nadeln vom Fp. 193°- 195° vor. Brand und Stallmann geben den Fp. 192° an.

Nach Literaturangaben (3) absorbiert die in Alkohol sich farblos lösende Säure bei folgenden Wellenlängen:

λ max. (log ε): 212 mμ (3.95)
276 mμ (4.16)

III. p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester

Der Methylester der p-Methylmercapto-benzoesäure wurde nach folgendem Formelbild synthetisiert:



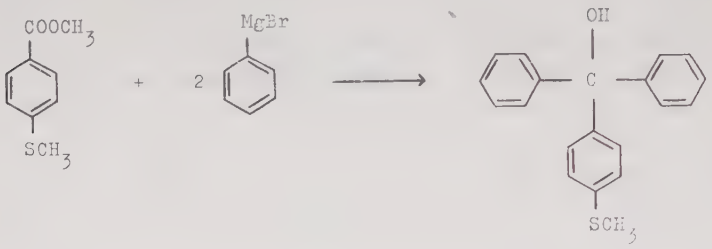
Die Veresterung erfolgte nach K. Brand, O. Stallmann (16) in der üblichen Weise mit Methanol und Chlorwasserstoffgas. Der p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester kristallisierte aus Methanol in langen, weißen Nadeln mit dem Fp. 82°- 83°; die Ausbeute betrug 93 % der Theorie. Brand und Stallmann erhielten eine fast quantitative Ausbeute mit dem Fp. 82°.

Der sich in Alkohol farblos lösende Ester hat nach Literaturangaben (17) folgende Absorptionsmaxima:

λ max. (log ε): 225 mμ (0.90)
292 mμ (1.30)

IV. p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol

a) Zur Darstellung des p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinols wurde zuerst folgender Weg eingeschlagen:



Zunächst wurde versucht, das p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol aus Phenylmagnesiumbromid und p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester III. darzustellen. Brombenzol wurde in der allgemein bekannten Weise mit Magnesium in absolutem Äther zum entsprechenden Grignardreagens umgesetzt. Nach der Zugabe von p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester zum Grignardreagens trat im Reaktionsgemisch eine intensive, violettblaue Farbe auf. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure versetzt. Dabei schied sich - in der ätherischen Schicht gelöst - ein zähes, dunkelbraunes Öl ab.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Öl-Säure-Gemisch einer 4-stündigen Wasserdampfdestillation unterworfen. Es destillierte dabei unverändertes Brombenzol und nicht umgesetzter Ester ab, und der geringe Rückstand, ein braunes Harz, verfestigte sich nach dem Erkalten in der wässrigen Lösung. Das braune Harz wurde sodann mit Äther, worin es sich gut löste, extrahiert, vom Wasser abgetrennt und schließlich der Äther abdestilliert.

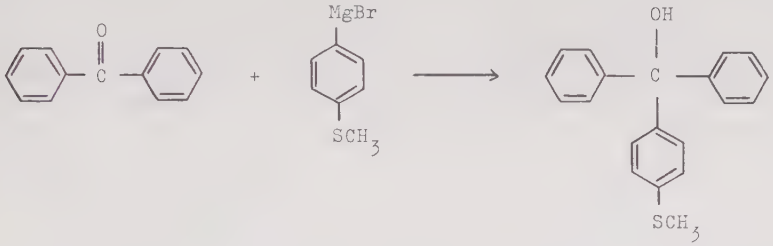
Die zähe Masse widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und deren Gemischen. In Eisessig löste sich das Produkt mit violettroter Farbe, ein Zeichen, daß es das gewünschte Carbinol enthielt.

Da nur wenig Endprodukt zur Verfügung stand und weil wegen der schwierig zu behandelnden, harzartigen Natur des Carbinols bei den Kristallisationsversuchen auch Substanzverluste auftraten, wurde der geringe Rest in heißem Eisessig aufgenommen. Es wurde versucht, aus dieser violettroten Eisessig-Carbinol-Lösung direkt das Perchlorat herzustellen.

Das Gemisch wurde mit einigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt und mit viel Äther verdünnt. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur und dann in der Tiefkühltruhe hatte sich die anfänglich schön violettrote Lösung nach braun verfärbt und eine harzige Schicht hatte sich ausgeschieden.

Weitere Kristallisationsversuche mißlangen ebenfalls und es konnte kein brauchbares Produkt gefaßt werden.

b) Der zweite Versuch zur Synthese des p-Monomethylmercapto-triphenylcarbinols wurde nach folgendem Schema ausgeführt:



Wir hatten die soeben beschriebenen Versuche unternommen, weil Brombenzol sich leichter in die Grignardverbindung überführen läßt als p-Bromthioanisol. Nachdem die Methode nicht zum Ziel geführt hatte, griffen wir auf die von Brand und Stallmann (16) angegebene Vorschrift zurück, der wir streng folgten.

Die Umsetzung von p-Brom-thioanisol* mit Magnesium in absolutem Äther unter Zusatz von etwas Jod zum entsprechenden Grignardreagens verlief sehr langsam (3 Stunden). Als zweite Komponente zur Carbinolbildung wurde dann in absolutem Äther gelöstes Benzophenon zugegeben und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Das Zerlegen der Grignardverbindung mit Eis und 2 n Schwefelsäure verlief sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung; die Lösung färbte sich dabei violettstichig rot.

Nachdem das wässrig-saure Gemisch zwei Tage lang mit Wasserdampf behandelt worden war, verblieb im Destillierkolben nur wenig braunes Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Schicht abgetrennt und der Äther abdestilliert. Nach den Angaben von Brand

*Bezogen bei: Chemicals Procurement Laboratories Inc., New York, (USA).

wurde der Rückstand in einem Eisessig-Wasser-Gemisch 2:1 in der Siedehitze gelöst und zur Kristallisation stehen gelassen. Im Gegensatz zu den Angaben von Brand konnte keine Kristallisation erreicht werden. Zahlreiche weitere Lösungs- und Kristallisationsversuche in verschiedenen organischen Lösungsmitteln scheiterten an der Schwerlöslichkeit des öligen Carbinols.

Brand und Stallmann konnten das Carbinol aus verdünntem Eisessig in Form von farblosen, kleinen Nadeln isolieren, die bei Fp. 67° schmolzen. Sie geben eine ungefähre Ausbeute von 70 % an.

In Mineralsäuren und Eisessig löste sich das ölige Carbinol gut mit violettstichig roter Halochromie. Wasserzusatz bewirkte einen Farbumschlag nach gelb und unter Hydrolyse schied sich das ölige Carbinol wieder ab. Da das p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol nicht in reiner Form gefaßt werden konnte, haben wir schließlich das Rohprodukt in das Perchlorat, auf das es uns in erster Linie ankam, übergeführt.

V. p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat

Das nach IV.b) erhaltene, braune Carbinol-Öl wurde nach gutem Trocknen im Vakuum in absolutem Äther gelöst. Nach Zusatz einiger Tropfen Perchlorsäure trat wiederum sofort die violettstichig rote Farbe auf und im Laufe von zwei Tagen hatten sich in der Kälte erhebliche Mengen schöner, grünglänzender Kristallnädelchen gebildet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren durch Lösen in Chloroform und überschichten mit Tetrachlorkohlenstoff hatten diese den Fp. 178°- 180°; die Ausbeute betrug 5.5 % der Theorie, bezogen auf p-Bromthioanisol in IV.b).

In Eisessig löst sich das p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat mit violettstichig roter Farbe; in konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe intensiv rot.

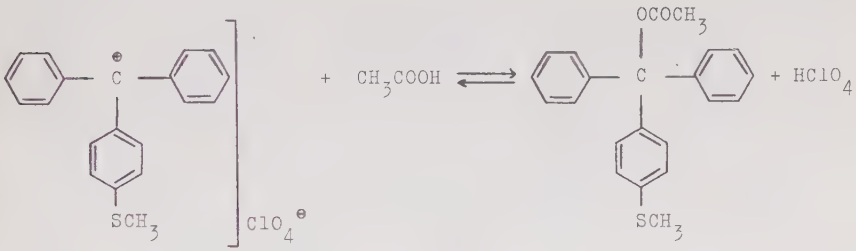
Zur Ausmessung des Spektrums wurde eine Lösung des Perchlorates in Eisessig benutzt. Folgende Maxima wurden festgestellt:

λ max. (log ε): 268 mμ (3.99)
331 mμ (3.20)
397 mμ (3.59)
548 mμ (4.12)

Eine zweite Messung in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 ergab innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Maxima, aber beachtlich höhere Werte für log ε:

λ max. (log ε): 268 mμ (3.91)
329 mμ (3.72)
402 mμ (4.18)
547 mμ (4.71)

Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß in Eisessig allein bis zu einem gewissen Grade Acetolyse stattfindet im Sinne des Formelbildes:



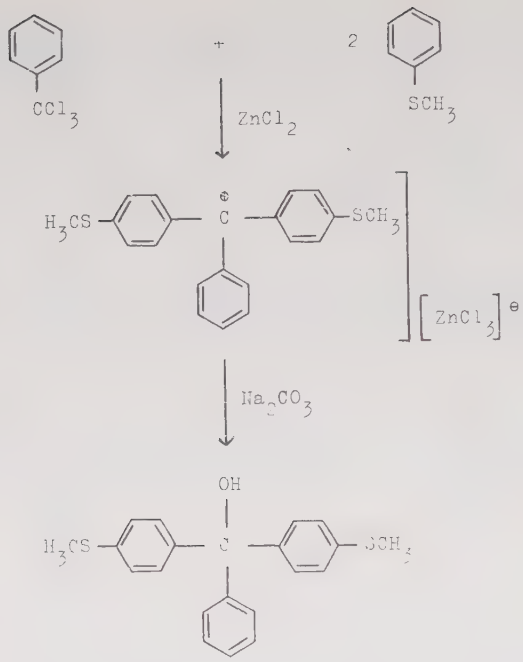
violettstichig rot farblos

Bei quantitativen Betrachtungen über den hyperchromen Effekt schwach basischer Auxochrome ist also immer auf die Möglichkeit der Acetolyse, Alkoholyse oder Hydrolyse zu achten.

Die langwellige Hauptbande ist sehr scharf ausgeprägt und recht symmetrisch. Sie steigt von einem Minimum bei 452 mμ (log ε 3.37) steil an und fällt vom Maximum aus nach längeren Wellen ebenso steil ab. Bei rund 580 mμ ist sie bereits auf die Tiefe des Minimums abgesunken.

VI. p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Synthese des p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinols wurde nach folgendem Schema durchgeführt:



Den Angaben von K. Brand, W. Vogt (18) folgend wurde frisch destilliertes Thioanisol zusammen mit wasserfreiem Zinkchlorid auf dem Wasserbad erhitzt und dazu Benzotrichlorid zutropfen gelassen. Das Gemisch färbte sich blau unter Entwicklung von Salzsäuregas. Die Masse wurde einen Tag lang auf dem siedenden Wasserbad belassen. Dann wurde zur Hydrolyse des gebildeten Farbsalzes mit überschüssiger, gesättigter Sodalösung zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nachfolgend wurde das Gemisch über vier Stunden lang der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei neben einem braunen Öl größere Mengen einer weißen, festen Masse (vermutlich Zinkcarbonat) im Destillationskolben zurückblieb. Der schlammartige Rückstand wurde sodann abgenutscht. Bei längerem Stehen verfestigte sich die ursprünglich ölige Masse zu einem schwarzen Harz. Dieses löste sich beim Umschütteln mit Äther und konnte somit durch Abfiltrieren vom anhaftenden, ätherunlöslichen Nebenprodukt getrennt werden. Das der ätherischen Lösung noch beigemengte Wasser wurde abgetrennt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Äther abdestilliert.

Das zurückgebliebene Rohprodukt, eine harzige Masse, wurde in heißem Benzol aufgenommen und der Kristallisation überlassen. Nach dreitägigem Stehen hatten sich Kristalle abgeschieden, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Benzol weiter gereinigt wurden.

Die so erhaltenen weißen Kristalle von p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol hatten den Fp. 111°- 112°. Die Ausbeute betrug 27 % der Theorie. Brand und Vogt geben den Fp. 110°- 111° an und machen keine Angaben über die Ausbeute.

Das Carbinol löst sich leicht in Benzol, Äther, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff; in Petroläther und Eisessig ist es schwer löslich. Seine Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen schwach blaugrün und auf Zusatz von Mineralsäuren satt blaugrün; mit viel Mineralsäure wird die Lösung violettrot mit blaugrünem Ablauf. Vermutlich ist dieser Effekt darauf zurückzuführen, daß in starker Säure Assoziate entstehen, bei denen die langwellige Bande eine Verbreiterung erfahren hat. Diese Vermutung sei aber mit aller gebotenen Zurückhaltung ausgesprochen. Die Farbe der Lösung verschwindet bei Zusatz von Wasser unter Abscheidung des Carbinols.

Zur Ausmessung des Spektrums wurde das Carbinol in Eisessig gelöst und mit wenigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt. Folgende Maxima wurden gefunden:

λ max. (log ε): 263 mμ (4.09)
339 mμ (3.70)
469 mμ (4.50)
599 mμ (4.86)

Eine zweite Messung des Carbinols in einem Gemisch von Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 ergab folgende Werte:

λ max. (log ε): 337 mμ (4.09)
468 mμ (4.67)
594 mμ (4.98)

VII. p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat

Analog der Vorschrift von K. Brand, O. Stallmann (16) wurde etwas p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol VI. in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt.

Nach dem Zusatz von Äther zu dem intensiv violetten Gemisch schied sich das Perchlorat über Nacht in Form metallisch rotglänzender Kristalle vom Fp. 198°- 200° ab; Brand notierte den Fp. 195°.

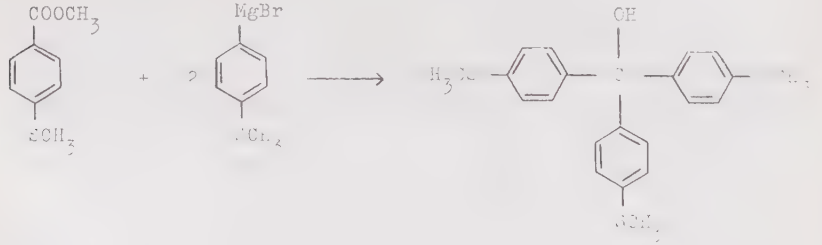
Das p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat ist mäßig löslich in Eisessig mit blaugrüner Farbe. Wird zu dieser Lösung Perchlorsäure zugegeben, so wechselt die Farbe über grün nach violettrot mit blaugrünem Ablauf. In konz. Salz- und Schwefelsäure ist das Perchlorat gut löslich mit blaustichig violetter Farbe und blaugrünem Ablauf. Diese Erscheinung entspricht völlig dem Verhalten des Carbinols in starker Säure. In Alkohol ist es schwer löslich, wobei Zersetzung unter Entfärbung eintritt; ebenso wenn die Eisessig-Perchlorat-Lösung mit Wasser verdünnt wurde.

Die Messung des Absorptionsspektrums einer Lösung des Perchlorates in Eisessig ergab folgende Werte:

λ max. (log ε): 255 mμ (4.57)
337 mμ (3.14)
469 mμ (3.80)
599 mμ (4.13)

VIII. p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Darstellung des p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinols wurde nach folgendem Verfahren durchgeführt:



Wie K. Brand, O. Stallmann (16) beschrieben haben, wurde p-Bromthioanisol* und Magnesiumspäne unter Hinzufügen von etwas Jod in absolutem Äther zum entsprechenden Grignardreagens umgesetzt. Zur

*Bezogen bei: Chemicals Procurement Laboratories Inc., New York (USA).

Vervollständigung der Reaktion mußte allerdings noch etwa fünf Stunden lang unter Rückfluß gekocht werden, wonach nur noch ein geringer Rest ungelöster Magnesiumspäne verblieb.

Dann wurde eine Lösung von p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester III. in absolutem Äther zum warmen Grignardreagens zutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen erzeugte sofort einen gelben Niederschlag und bald schied sich ein braunes Öl ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht mit Eiswasser gekühlt, wobei sich an der Flüssigkeitsoberfläche eine intensive blaue Farbe bildete. Es wurde noch vier Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen das primäre Reaktionsprodukt mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure zerlegt. Dabei verschwand die blaue Farbe und unter starkem Mercaptan-Geruch fiel ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Der Äther wurde abdestilliert, wobei wiederum Mercaptan-Geruch feststellbar war. Das wässrig-saure Gemisch wurde anschließend zehn Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Zunächst destillierten nicht umgesetzte Ausgangsprodukte über. Zurück blieb, mit dem Wasser vermischt, ein gelblich-braunes Öl, das nach dem Erkalten von teeratiger Konsistenz war.

Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, worin sich das harzige Produkt nur schwer löste und ein weißes Pulver ausflockte. Die wässrige Schicht, in der das weiße Pulver suspendiert war, wurde verworfen. Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der verbleibende ölige Rückstand in siedendem Alkohol aufgenommen, worin er sich sehr schwer löste. Im Gegensatz zu den Angaben Brands, der das harzige Produkt aus der Wasserdampfdestillation ohne Ätherextraktion sofort in Alkohol aufgenommen hatte und daraus anscheinend leicht Kristallisation erreichte, ergaben sich bei uns aus der alkoholischen Lösung auch nach längerem Stehen in der Kälte keine Kristalle. Lediglich wenig weißes Pulver hatte sich am Kolbenboden abgesetzt. Der Alkohol wurde abgedampft und der ölige Rückstand in siedendem Benzol, worin er sich relativ gut löste, aufgenommen. Wiederum ergab sich keine Kristallisation. Erneut hatte sich ein geringer, weißer Pulverschlamm abgesetzt. Weitere Kristallisationsversuche in Chloroform, Ligroin, Äther und deren Gemischen mit Benzol mißlangen. Es setzte sich lediglich der weiße, mikrokristalline Schlamm ab, welcher nicht abgetrennt werden konnte.

Brand und Stallmann konnten das Carbinol aus Benzol rein als farblose Nädelchen isolieren und geben dafür den Fp. 128° an. Eine

Angabe über die erhaltene Ausbeute machen sie allerdings nicht.

In konz. Salz- und Schwefelsäure löste sich das braune Harz mit kornblumenblauer Farbe. In Eisessig löste es sich violettblau, ein Zeichen, daß das gesuchte p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol vorlag.

Da es uns nicht gelang, das Carbinol in reiner, kristalliner Form zu fassen, haben wir schließlich das Rohprodukt in das Perchlorat, auf welches es uns letztlich ankam, wie nachfolgend beschrieben, übergeführt.

IX. p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat

K. Brand, O. Stallmann (16) hatten aus ihrem kristallinen Carbinol das Farbsalz erhalten indem sie zur Lösung des Carbinols in Eisessig, Perchlorsäure 70 % zugaben. Nach dem Zusatz von viel Äther kristallisierte das Perchlorat ohne weiteres aus.

Wir sind von unserem harzartigen Rohprodukt ausgehend auf folgendem Weg ebenfalls zum Ziel gelangt. Das nach VIII. erhaltene, harzige Carbinol wurde in Eisessig gelöst. Dazu wurden einige Tropfen Perchlorsäure 70 % zugegeben und die tiefblaue Lösung mit viel Äther überschichtet. Aus dem tieffarbigen Gemisch schied sich nach einiger Zeit ein messingglänzendes, sehr feines Pulver ab. Dieses wurde abfiltriert, in heißem Chloroform gelöst und die Lösung mit wenig kaltem Tetrachlorkohlenstoff überschichtet. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hatte sich das p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat in Form schöner, goldfarben glänzender Kristalle ausgeschieden, die bei Fp. 216°- 219° unter Zersetzung schmolzen. Brand und Stallmann geben für das Perchlorat den Fp. 220° an. Die Ausbeute betrug 27 % der Theorie bezogen auf das Ausgangsprodukt p-Bromthioanisol in VIII.

Das Perchlorat löst sich gut in heißem Eisessig mit violettblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure zeigt sich kornblumenblaue Halochromie; in Äther ist es unlöslich.

Zur Ausmessung des Absorptionsspektrums wurde eine Lösung des Perchlorates in Eisessig allein benutzt. Folgende Maxima wurden gefunden:

λ max. (log ε): 266 mμ (4.44)
304 mμ (3.84)
588 mμ (4.56)

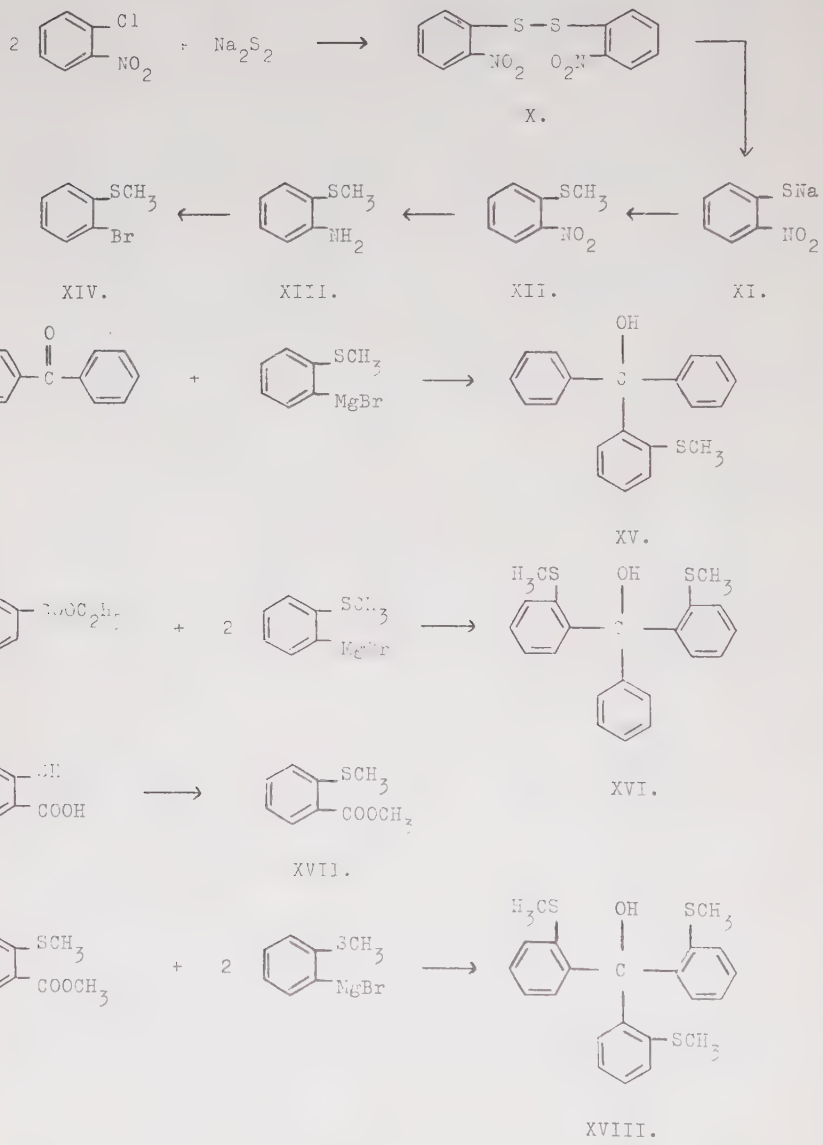
Eine zweite Messung in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 ergab innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Maxima, aber beachtlich höhere Extinktionswerte:

λ max. (log ε): 254 mμ (4.36)
303 mμ (4.29)
586 mμ (4.98)

Aus den höheren log ε-Werten bei Säurezusatz muß geschlossen werden, daß in der Lösung des Perchlorates ohne Säurezusatz bis zu einem bestimmten Gleichgewicht Acetolyse eintritt, was naturgemäß eine Herabsetzung der Farbintensität zur Folge hat. Auch dieses Phänomen zeigt uns, wie gering der basizitätsverstärkende Einfluß der Methylmercapto-Gruppe ist.

F o r m e l b i l d

über die Synthesewege der o-Methylmercapto-triphenyl-carbinole.



X. o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid

Die Synthese des o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfids wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

Nach der von M. T. Bogert, A. Stull (19) angegebenen Vorschrift wird o-Nitro-chlorbenzol mit einer alkoholischen Lösung von Natriumdisulfid umgesetzt. Diese Disulfidlösung wird dargestellt durch Zusatz von Schwefelblumen zur alkoholischen Lösung von kristallisiertem Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9\ H_2O$). Die Autoren geben an, daß statt des kristallisierten Natriumsulfids die äquivalente Menge wasserfreies Natriumsulfid verwendet werden kann. Da uns nur kristallwasserfreies Natriumsulfid* zur Verfügung stand, haben wir mit diesem gearbeitet.

Das wasserfreie Natriumsulfid lag als technisches Produkt in Form großer, porzellanartiger Scherben vor, welche zunächst im Mörser zerkleinert werden mußten. Da es sich dann nur sehr langsam in Alkohol löste, setzten wir noch die halbe Kristallwassermenge (4.5 Mol Wasser) zu. Zu der warmen, wässrig-alkoholischen Natriumsulfidlösung wurde nunmehr die äquimolare Menge Schwefelblumen portionenweise zugegeben, wobei sich das Natriumdisulfid bzw. Natriumpolysulfid bildete.

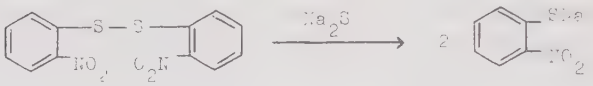
In einem zweiten Kolben wurde dann das o-Nitro-chlorbenzol* in Alkohol unter Sieden gelöst. Darauf wurde die heiße Natriumdisulfid-Lösung zu der ebenfalls warmen Lösung von o-Nitro-chlorbenzol zugetropft. Nach dem Abkühlen über Nacht hatten sich erhebliche Mengen einer gelben Kristallmasse abgeschieden. Diese wurde abfiltriert und zur Entfernung des beigemischten Natriumchlorids mit viel Wasser längere Zeit kräftig gerührt. Nach dem Absaugen wurde noch mit Alkohol nachgewaschen, um unumgesetztes o-Nitro-chlorbenzol zu entfernen. Die nach dem Trocknen gelben, verfilzten Nadeln von o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid schmolzen bei Fp. 180°- 192°; die Ausbeute betrug 39 % der Theorie.

*Größere Mengen der technischen Produkte wurden uns freundlicherweise von der Ciba AG., Basel zur Verfügung gestellt.

Im Ganzen haben wir in vier Operationen 580 g o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid hergestellt, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Fp. 194°- 196° hatten. Die Ausbeuten schwankten zwischen 30 % und 62 % der Theorie. Die Autoren geben Ausbeuten von 58 % bis 66 % an mit dem Fp. 192°- 195°.

XI. o-Nitro-thiophenol-natrium

Die Reduktion des o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfids zum o-Nitro-thiophenol-natrium erfolgte nach folgendem Formelbild:

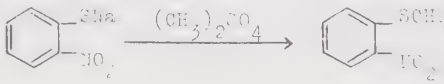


Entsprechend der Vorschrift von K. Brand (20) wurde das o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid X. in heißem Alkohol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von Natriumsulfid und Natriumhydroxyd in Wasser allmählich zugegeben. Nach kurzer Zeit ging das gesamte o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid in Lösung.

Dieses Verfahren wurde mit gleichen Ansätzen fünfmal wiederholt. Das o-Nitro-thiophenol-natrium wurde nicht isoliert und jeder Einzelansatz unmittelbar weiterverarbeitet, um eine mögliche Rückoxydation zum o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid zu vermeiden.

XII. o-Nitro-thioanisol

Die Synthese des o-Nitro-thioanisols erfolgte nach folgendem Schema:



Nach den Angaben von K. Brand (20) wurde die oben beschriebene, wässrig-alkoholische Lösung von o-Nitro-thiophenol-natrium XI. mit

etwa der zehnfachen Menge kaltem Wasser verdünnt und die Mischung nach dem Filtrieren mit wenig Natriumhydroxyd alkalisch gemacht. Unter starkem Rühren und Erwärmen wurde sodann frisch destilliertes Dimethylsulfat langsam zugetropft, wobei darauf geachtet wurde, daß das pH des Reaktionsgemisches deutlich über 7 lag. Anschließend wurde noch einige Zeit lang unter Rückfluß sieden gelassen. Beim Abkühlen des Gemisches schied sich eine dunkelgelbe, kristalline Masse ab, welche nach dem Abfiltrieren mit Wasser gewaschen wurde, bis dieses neutral war.

Das o-Nitro-thioanisol lag nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Form zitronengelber Nadeln vor, die den Fp. 63°- 64° hatten. Es löst sich gut in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig; weniger gut in kaltem Alkohol.

Die Synthese des o-Nitro-thioanisols wurde zehnmal durchgeführt und die Rohprodukte, deren Schmelzpunkte zwischen 52° und 62° lagen, wie angegeben umkristallisiert.

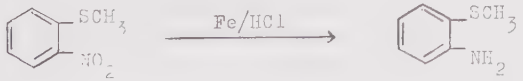
Die Gesamtausbeute betrug 410 g o-Nitro-thioanisol, was 84 % der Theorie - bezogen auf o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid X. - entspricht. Brand gibt eine fast quantitative Ausbeute und den Fp. 64°- 65° an.

Das Absorptionsspektrum einer Lösung des o-Nitro-thioanisols in Alkohol zeigt folgende Maxima:

λ max. (log ε): 244 mμ (4.20)
371 mμ (3.56)

XIII. o-Amino-thioanisol

Der nächste Schritt bestand in der Reduktion des o-Nitro-thioanisols zum o-Amino-thioanisol:



Nach der Vorschrift von K. Brand, O. Stallmann (21) wurde fein pulverisierte Nitroverbindung XII. in einer Lösung von Kupferchlorid in Wasser aufgeschlämmt. Unter ständigem Rühren und Kühlen

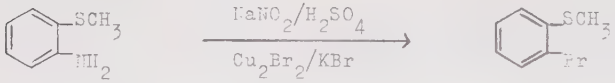
wurde dann das Gemisch mit konz. Salzsäure, unter gleichzeitiger Zugabe von Eisenpulver, versetzt. Dabei trat starker Mercaptan-Geruch auf. Sobald das gesamte o-Nitro-thioanisol in Lösung gegangen war, wurde mit 2 n Natronlauge alkalisch gemacht und das abgeschiedene, dunkelgrüne Öl aus dem wässrig-alkalischen Gemisch heraus im Verlauf von zwei Tagen mit Wasserdampf übergetrieben. Das aus dem Destillat mit Äther extrahierte Amin wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert.

Diese Synthese wurde viermal durchgeführt und aus den vereinigten Rohprodukten das o-Amino-thioanisol im Vakuum bei Kp. 132°- 134°/ 15-16 mm reindestilliert. Es wurden so 191 g Substanz erhalten, was einer theoretischen Ausbeute von 58 % entspricht.

Brand und Stallmann geben mit einem Achtel unseres Ansatzes eine Ausbeute von 83 % bis 85 % und den Kp. 133°- 134°/15 mm an.

XIV. o-Brom-thioanisol

Nunmehr wurde nach dem Sandmeyer-Verfahren das o-Amino-thioanisol in o-Brom-thioanisol übergeführt:



Wir folgten wiederum den Angaben von K. Brand, O. Stallmann (21). Das o-Amino-thioanisol XIII. wurde in der üblichen Weise in schwefelsaurer Lösung diazotiert. Die Diazolösung wurde dann zu einer warmen Aufschlämmung von Kupfer-I-bromid und Kaliumbromid in Wasser zutropfen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit konz. Salzsäure versetzt und das schwarze, harzartige Gemisch mit Wasserdampf behandelt. Das o-Brom-thioanisol destillierte als gelbes Öl über. Das Destillat wurde dann mit 2 n Natronlauge - zur Entfernung von mitentstandenem o-Hydroxy-thioanisol - gut geschüttelt, das gelbe Öl mit Äther extrahiert und dieser nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert.

Dieses Darstellungsverfahren wurde zweimal durchgeführt und aus den vereinigten Rohprodukten das o-Brom-thioanisol im Vakuum bei

Kp. 127°- 129°/13-14 mm reindestilliert. Es wurden so 91 g Reinprodukt erhalten, was einer theoretischen Ausbeute von 35 % entspricht.

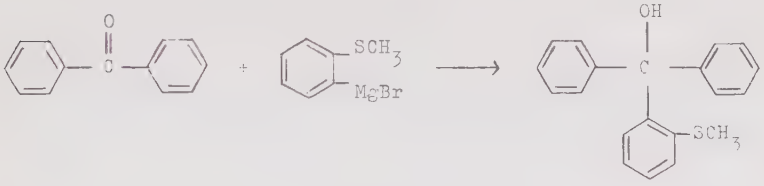
Brand und Stallmann erhielten aus dem vierundzwanzigsten Teil unseres Ansatzes eine Ausbeute von 55 % bis 65 %. Als Kp. geben sie rund 156°/15 mm bzw. 256° unter Normaldruck an.

Das Absorptionsspektrum des o-Brom-thioanisols in Alkohol ergab folgende Werte:

λ max. (log ε): 214 mμ (4.34)
247 mμ (3.93)
254 mμ (3.95)

XV. o-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Darstellung des o-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinols aus o-Brom-thioanisol erfolgte über eine Grignard-Reaktion:



K. Brand und O. Stallmann (21) geben an, daß mit o-Brom-thioanisol allein die Grignard-Reaktion nicht immer in Gang kommt, auch nicht nach Zusatz von etwas Jod. Dagegen würde sie mit Sicherheit eintreten, wenn etwas o-Jod-thioanisol zugefügt wird.

Wir haben nun versucht die Reaktion statt mit o-Jod-thioanisol - solches stand uns nicht zur Verfügung - mit Methyljodid in Gang zu bringen. Aber auch diese Versuche waren erfolglos. Sie mißlangen auch nachdem die Apparatur peinlichst getrocknet und das Magnesium zur Entfettung mit Chloroform vorbehandelt worden war. Erfolg hatten wir schließlich mit folgender Arbeitsweise:

Die Magnesiumspäne wurden durch mehrstündiges Kochen mit Chloroform von anhaftendem Fett befreit und auch wohl etwas angeätzt.

Nach dem Abdekantieren von ausgeschiedenen, weißen Flocken und vom Chloroform mußten die Späne sehr gut getrocknet werden.

Das so vorbereitete Magnesium wurde nun in absolutem Tetrahydrofuran in der vorgetrockneten Apparatur vorgelegt und - unter Erwärmung des Gemischs von außen - durch Zugabe weniger Tropfen frischen Methyljodids weiter aktiviert. Sofort nach Einsetzen der Reaktion wurde frisch destilliertes o-Brom-thioanisol XIV., gelöst in etwas absolutem Tetrahydrofuran, langsam zugetropft. Unter fortwährendem Erwärmen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels setzte die Umsetzung des Magnesiums mit dem o-Brom-thioanisol langsam ein. Nach ca. zwei Stunden waren die Späne nahezu vollständig in Lösung gegangen.

Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde unter kräftigem Rühren und Kühlen eine Lösung von Benzophenon in absolutem Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Die Mischung färbte sich braun und ein Öl schied sich ab.

Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Eis und 2 n Schwefelsäure zerlegt, wobei sich eine organisch-ölige und eine wässrig-saure Phase voneinander trennten. Nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans wurde das wässrige Gemisch fünf Stunden lang mit Wasserdampf behandelt.

Das im Destillierkolben zurückgebliebene, auf dem Wasser schwimmende, braune Öl verfestigte sich nach dem Erkalten zu einem zähen, grünen Harz. Dieses wurde mit Äther extrahiert, vom Wasser abgetrennt und schließlich der Äther abdestilliert.

Die verbliebene zähe Masse wurde dann in heißem Alkohol gelöst, woraus das o-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol in Form farbloser, breiter Nadeln auskristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol hatte es den Fp. 93°- 94°; die Ausbeute betrug 6 g oder 36 % der Theorie. Brand und Stallmann erhielten bei etwa dem gleichen Ansatz ebenfalls 6 g mit dem Fp. 95°-96°.

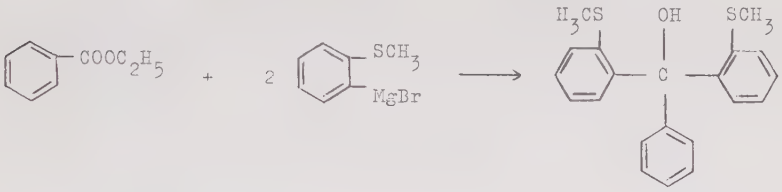
Das Carbinol löst sich gut in Äther, Benzol, heißem Alkohol und Eisessig. Seine Lösung in Alkohol oder Eisessig färbt sich auf Zusatz von konz. Salz- oder Schwefelsäure gelbstichig grün. Die gleiche Lösungsfarbe tritt auf, wenn in Eisessig gelöstes Carbinol mit einigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt wird; diese intensiv gelbstichig grüne Farbe ist aber nicht beständig und hellt sich nach einiger Zeit auf.

Zur Ausmessung des Spektrums wurde eine Lösung des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 verwendet. Folgende Absorptionsmaxima wurden festgestellt:

λ max. (log ε): 442 mμ (4.60)
681 mμ (3.40)

XVI. o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Auch die Synthese des o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinols erfolgte über die Grignardverbindung aus o-Brom-thioanisol:



Wir konnten uns dabei im wesentlichen an die Angaben von K. Brand und O. Stallmann (21) halten, stellten aber wiederum das Grignardreagens nach dem beim vorigen Präparat XV. angegebenen Verfahren her.

Zu diesem Grignardreagens wurde unter Eiskühlung und Rühren Benzoesäureäthylester in etwas absolutem Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Die Mischung färbte sich hellbraun und ein flockiger Niederschlag fiel aus. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Eis und 2 n Schwefelsäure zerlegt, wobei ein brauner, kristalliner Niederschlag ausfiel und Mercaptan-Geruch feststellbar war. Nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans wurde das wässrig-saure Gemisch drei Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Als Rückstand verblieb ein mit dem Wasser nicht mischbares, intensiv rotbraun gefärbtes, zähflüssiges Öl, welches beim Abkühlen fest wurde.

Das harzige Rohprodukt wurde vom Wasser abdekantiert. In siedendem Alkohol löste es sich schwer mit grüner Farbe, war aber nicht zur Kristallisation zu bringen. Kristallisationsversuche in siedendem Methanol, Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton, Äther und Tetrachlorkohlenstoff mißlangen ebenfalls, da das ölige Carbinol sehr

schwer in Lösung zu bringen war und beim Abkühlen sich in Form feinster Öltröpfchen rasch wieder abschied. Schließlich konnten aus einem Gemisch Aceton-Methanol 1:1 graubraune Kristalle isoliert werden, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch als weiße Blättchen erhalten wurden vom Fp. 135°- 136°. Die Ausbeute betrug 2 g oder 21 % der Theorie. Brand und Stallmann erhielten mit dem gleichen Ansatz 8 g Carbinol vom Fp. 136°.

Das o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol färbt sich in einer Lösung von Eisessig oder Alkohol bei Zusatz von konz. Salz- oder Schwefelsäure gelbstichig grün. Die Farbe ist tiefer als die der entsprechenden Lösung des o-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinols, doch schlägt sie im Verlauf von ein bis zwei Stunden nach braunrot bis rot um. Zugabe von Wasser bewirkt Hydrolyse unter Entfärbung.

Eine qualitative Absorptionsmessung des Carbinols in einer Lösung von Eisessig plus wenige Tropfen konz. Salzsäure zeigte bei 648 mμ ein Absorptionsmaximum.

Eine zweite qualitative Messung des Carbinols in einer Lösung von Eisessig plus einige Tropfen Perchlorsäure 70 % ergab bei 511 mμ ein erstes, ausgeprägtes Minimum und daran anschließend einen steilen Anstieg zum Hauptmaximum bei 649 mμ.

Zur Ausmessung des quantitativen Spektrums wurde eine Lösung des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 benutzt. Folgende Maxima wurden festgestellt:

λ max. (log ε): 436 mμ (3.[illegible])
[illegible] mμ (3.[illegible])

Versuche zur Darstellung von o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat.

Etwas o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol XVI. wurde in wenig Eisessig gelöst und dann die Lösung mit einigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt. Dabei schlug die zunächst gelbgrüne Farbe der Lösung nach Rot um. Es wurde dann mit viel Äther überschichtet, doch zeigten sich nach zweimonatigem Aufbewahren in der Tiefkühltruhe keine Anzeichen von Kristallisation.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine geringe Menge des Carbinols unter starkem Sieden in Chloroform gelöst und mit einigen Tropfen

Perchlorsäure 70 % versetzt, wobei wiederum rote Halochromie auftrat. Dann wurde mit Tetrachlorkohlenstoff überschichtet. Nach zweimonatigem Aufbewahren in der Tiefkühltruhe war erneut keine Kristallisation zu beobachten.

Schließlich wurde etwas Carbinol in absolutem Äther gelöst und mit wenigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt, was Rotfärbung bewirkte. Die überstehende, ätherische Schicht wurde mit Salzsäuregas gesättigt und damit eine homogene Mischung erreicht. Nach einigen Tagen hatten sich in der Kälte rote, verfilzte, metallischglänzende Nadeln abgeschieden. Unter dem Mikroskop besehen, waren es rot durchscheinende, rechtwinklige Tafeln, die einen Fp. von 214°- 216° hatten. Versuche zum Umkristallisieren des Produktes in verschiedenen, organischen Lösungsmitteln verliefen negativ.

Die Konstitution des Präparates konnte nicht bestimmt werden, da einmal die Analyse andere Werte ergab als erwartet und auch die Absorptionsspektren keinen Hinweis gaben.

Analysenwerte: $C_{21}H_{19}S_2ClO_4$ (435.0)

Berechnet:	C 57.9 %	H 4.4 %	S 14.7 %	Cl 8.2 %
Gefunden:	C 55.4 %	H 3.6 %	S 14.8 %	Cl 8.9 %

a) qualitatives Spektrum der roten Kristalle in Eisessig plus wenig Perchlorsäure 70 %; Lösungsfarbe rosa:

λ max.:	λ min.:
386 mμ	425 mμ
496 mμ	
530 mμ	

b) quantitative Ausmessung einer $9.60 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung der roten Substanz in Eisessig; Lösungsfarbe rot:

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
386 mμ (4.27)	321 mμ (2.96)
495 mμ (3.65)	419 mμ (3.02)
525 mμ (3.58)	

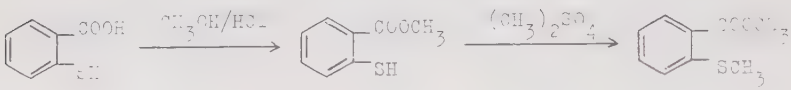
Für dieses eigenartige Phänomen können wir einstweilen keine Erklärung geben. Auch Brand und Stallmann (21) hatten bei einer Lösung

von o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol in konz. Schwefelsäure den Farbumschlag von grün nach rot beobachtet, hatten sich aber nicht näher dazu geäußert.

Es ist zwar leicht Vermutungen anzustellen, etwa Eintritt eines Fluoren-Ringschlusses oder Bildung eines Thioxanthyliumsalzes unter Entmethylierung und Oxydation. Aber alle diese Vermutungen haben ohne exakten Beweis keinen wissenschaftlichen Wert.

XVII. o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester

a) Zunächst wurde versucht die Darstellung des Esters auf folgendem Syntheseweg zu erreichen:



Entsprechend den Angaben von K. Brand, O. Stallmann (16) wurde Thiosalicylsäure puriss.* in Methanol vorgelegt und unter fortwährendem Durchleiten von trockenem Salzsäuregas am Rückfluß gekocht. Nach etwa drei Stunden war der größte Teil der Säure in Lösung gegangen. Das Methanol wurde danach weitgehend abgedampft und der verbliebene Rest während fünf Stunden mit Wasserdampf übergetrieben.

Das abdestillierte, farblose Öl wurde in 2 n Natronlauge gelöst und zu dieser alkalischen Lösung Dimethylsulfat unter Erwärmen zugetropft. Nach kurzer Zeit fielen aus der warmen Lösung weiße Nadeln aus, die sich aber rasch wieder lösten.

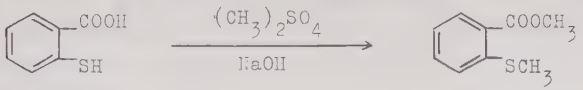
Nach Brand und Stallmann sollte aus dieser wässrig-alkalischen Lösung der Ester beim Abkühlen in Form weißer Nadeln auskristallisieren, was aber nicht der Fall war. Es wurde deshalb die Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol nochmals kurz am Rückfluß aufgekocht. Nach dem Abkühlen schieden sich viele weiße, verfilzte Nadeln vom Fp. 154° ab. Brand und Stallmann geben 68° an.

Das Produkt hatte also einen um rund 100° zu hohen Schmelzpunkt. Wir haben daher die Synthese, wie nachfolgend beschrieben, abgeändert.

---

*Bezogen bei: Fluka AG., Chemische Fabrik, Buchs SG. (CH).

b) Wie nachstehendes Formelbild zeigt, wurde die Methylierung der Ester- und Mercapto-Gruppe in einem Arbeitsgang ausgeführt:



Nach einer Patentschrift der Hoechster Farbwerke (22) wurde zur direkten Darstellung des o-Methylmercapto-benzoesäure-methylesters Thiosalicylsäure puriss.* durch Zutropfen von Natronlauge unter Luftabschluß und Erwärmen gelöst. Unter ständigem Rühren und Durchleiten von Kohlendioxydgas löste sich die Säure zu einer klaren, braunen Lösung. Das Reaktionsgefäß wurde gekühlt und nunmehr, unter fortwährendem Durchleiten von Kohlendioxydgas, das Dimethylsulfat zutropfen gelassen. Dabei wurde durch ein kräftiges Rührwerk für feinste Verteilung gesorgt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich schwach und Mercaptan-Geruch war feststellbar; nach vier Stunden war die Methylierung beendet. Anschließend wurde der Ester aus dem Gemisch mit Wasserdampf im Laufe von zwei Tagen übergetrieben.

Diese Manipulation wurde zweimal ausgeführt und die vereinigten Rohprodukte aus Methanol mehrmals umkristallisiert. Der o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester kristallisierte in weißen Nadeln vom Fp. 67°- 68°; die Ausbeute betrug 39 % der Theorie. In der Patentschrift wird der Fp. 66°- 67°, aber keine Ausbeute angegeben.

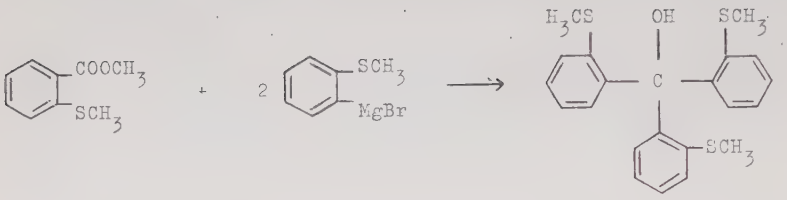
Der Ester ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums wurde eine Lösung des Esters in Alkohol verwendet. Folgende Maxima wurden gefunden:

λ max. (log ε): 224 mμ (4.33)
262 mμ (3.97)
322 mμ (3.56)

XVIII. o.o'.o"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Darstellung des o.o'.o"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinols aus o-Brom-thioanisol erfolgte nach dem Grignard-Verfahren, entsprechend folgendem Schema:



Wie auch schon bei der Darstellung des o-Mono- XV. und o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinols XVI. konnten wir uns im allgemeinen an die Vorschrift von K. Brand, O. Stallmann (16) halten. Das Grignardreagens, aus o-Brom-thioanisol und Magnesium, mußten wir allerdings wiederum nach dem unter XV. angegebenen Verfahren herstellen.

Nachdem, wie dort dargelegt, die Umsetzung aus o-Brom-thioanisol XIV. und Magnesium in absolutem Tetrahydrofuran zum Grignardreagens beendet war, wurde zu dieser Lösung unter Eiskühlung und Rühren o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester XVII., in etwas absolutem Tetrahydrofuran gelöst, langsam zugetropft. Das Gemisch färbte sich dabei braun. Beim längeren Stehen unter Eiskühlung schied sich dann eine gelbliche Masse ab. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Eis und 2 n Schwefelsäure zersetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans wurde das wässrig-saure Gemisch sechs Stunden lang der Wasserdampfdestillation unterworfen. Als Rückstand blieb ein schmierig-sirupöses Gemenge, welches mit dem Wasser nicht mischbar war; beim Erkalten wurde es fest. Das zähe, teerartige Rohprodukt wurde sodann vom Wasser abdekantiert und in Benzol in der Siedehitze gelöst, wonach eine braunstichig rote Lösung vorlag. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Benzol abdestilliert.

Das verbliebene, schwarze Öl widerstand - im Gegensatz zu den Angaben von Brand und Stallmann - allen Kristallisationsversuchen. Deshalb wurde es einer fraktionierten Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unterworfen. Zunächst destillierte ein orangerotes Öl als Vorlauf über, welches beim Erkalten kristallisierte und zum größten Teil aus unumgesetztem o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester bestand.

Die Hauptfraktion, ein dunkelrotes Öl, destillierte bei 200°- 270°/ 0.05 mm. Dieses wurde dann in Chloroform, worin es sich sehr leicht löste, aufgenommen und nach dem Abdampfen des Chloroforms in wenig heißem Benzol zur Kristallisation angesetzt.

Nach zwei Tagen hatten sich rechtwinklige Täfelchen und Oktaeder ausgeschieden; sie hatten den Rohschmelzpunkt von 185°- 190°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Benzol wurde das o.o'.o"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol als blaßgelbe Oktaeder vom Fp. 184°- 186° erhalten. Die Ausbeute betrug 1.5 g oder 7 % der Theorie. Brand und Stallmann erhielten mit der Hälfte unseres Ansatzes 5 g Carbinol. Kristallisierten sie dieses aus Benzol, Äther oder Chloroform, so schmolz es bei Fp. 190°. Beim Umkristallisieren aus Alkohol beobachteten sie den Fp. 180°.

Das Carbinol ist in Eisessig unter Erwärmen sehr schwer löslich, wobei eine grüne Farbe auftritt, die beim Erkalten der Lösung wieder verschwindet. Dieses Phänomen ist so zu denken, daß das Acetat in der Kälte als nicht ionoider Ester vorliegt, daß aber beim Erwärmen partielle Ionisation eintritt. Auch hierin kommt der nur schwach basizitätsverstärkende Einfluß der Methylmercapto-Gruppe zum Ausdruck. Werden zur essigsauren Lösung des Carbinols wenige Tropfen konz. Salz- oder Schwefelsäure, oder auch Perchlorsäure 70 % zugegeben, so färbt sich die Lösung tief sattgrün. Die Farbe schlägt jedoch nach einigen Stunden nach braunrot bis rot um.

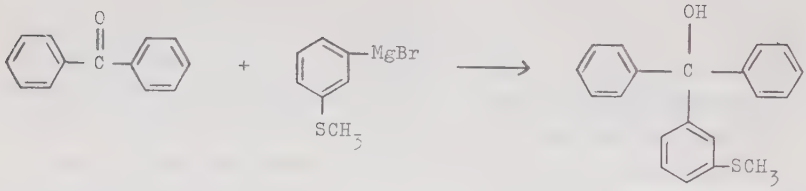
Zur Ausmessung des Absorptionsspektrums wurde eine Lösung des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 benutzt. Dabei wurden folgende Maxima festgestellt:

λ max. (log ε): 418 mμ (4.06)
449 mμ (4.14)
717 mμ (3.75)

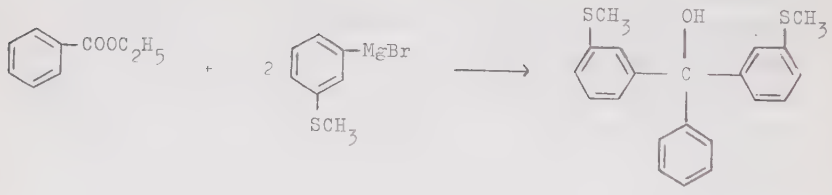
F o r m e l b i l d

über die Synthesewege der m-Methylmercapto-triphenyl-carbinole.

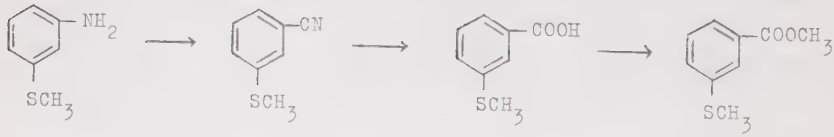
XIX.



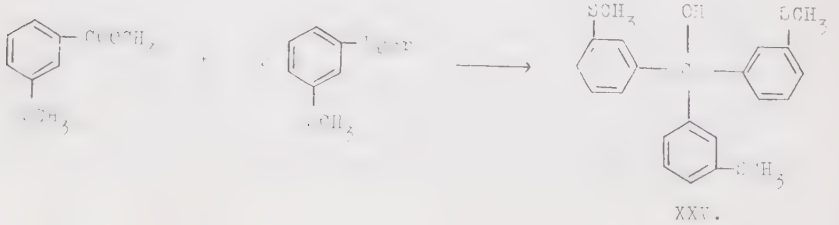
XX.



XXI.



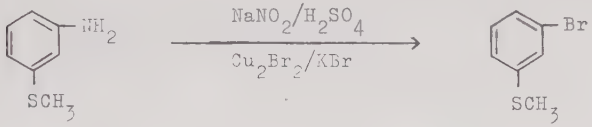
XXII. XXIII. XXIV.



XXV.

XIX. m-Brom-thioanisol

Die Überführung des m-Amino-thioanisols in das m-Brom-thioanisol erfolgte nach dem Sandmeyer-Verfahren:



Wir hielten uns an die Angaben von K. Brand, W. Gabel und E. Rosenkranz (2). Frisch destilliertes m-Amino-thioanisol* wurde in der üblichen Weise in schwefelsaurer Lösung diazotiert. Die kalte Diazolösung wurde dann zu einer warmen Aufschlämmung des Kaliumkupro-bromid-Komplexes zutropfen gelassen. Nach der Zugabe von konz. Salzsäure zu der Reaktionsflüssigkeit wurde das entstandene schwarze, ölige Gemisch vier Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Das m-Brom-thioanisol destillierte als gelbes Öl über. Das Destillat wurde nun mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht abgetrennt und nacheinander mit 2 n Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Das Rohprodukt bildete ein braunes Öl.

Diese Operationsfolge wurde viermal wiederholt und die vereinigten Rohprodukte im Vakuum bei Kp. 115°- 116°/11 mm reindestilliert. Das m-Brom-thioanisol ist eine leicht bewegliche, gelbe Flüssigkeit. Die Ausbeuten bewegten sich zwischen 59 % und 71 % der Theorie. Insgesamt wurden 112 g Reinprodukt erhalten, was einer Gesamtausbeute von 65 % der Theorie entspricht. Brand und Mitarbeiter geben der Kp. 110°- 116°/12 mm bzw. 121°/14 mm an, machen aber keine Angaben über die Ausbeute.

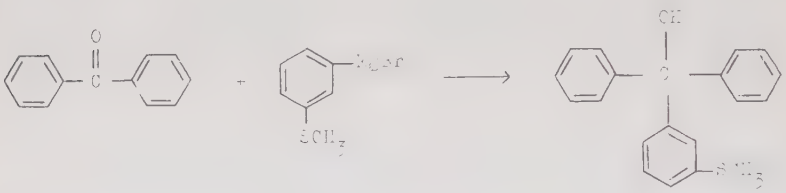
Das Absorptionsspektrum einer Lösung des m-Brom-thioanisols in Alkohol ergab folgende Maxima:

λ max. (log ε): 215 mμ (4.27)
258 mμ (4.06)

*Bezogen bei: Ega-Chemie KG., Keppler & Reif, Steinheim a.A. (D) bzw. Aldrich, Chemical Co., Inc., Milwaukee 10, Wisconsin (USA).

XX. m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Synthese des m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinols erfolgte über die Grignardverbindung aus m-Brom-thioanisol:



Bei der Darstellung hielten wir uns im wesentlichen an die Angaben von K. Brand, W. Gabel und E. Rosenkranz (2), stellten aber das Grignardreagens, aus m-Brom-thioanisol XIX. und Magnesium, aufgrund unserer Erfahrungen bei den o-substituierten Triphenylcarbinolen, nach dem unter XV. angegebenen Verfahren her.

Zu diesem in absolutem Tetrahydrofuran hergestellten Grignardreagens wurde dann unter Eiskühlung und Rühren, Benzophenon, gelöst in etwas absolutem Tetrahydrofuran, zutropfen gelassen. Unter schwacher Erwärmung färbte sich das Gemisch violett. Dieses wurde dann mit Eis und 2 n Schwefelsäure zersetzt, wobei Mercaptan-Geruch auftrat und die Lösung sich gelborange färbte. Nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans wurde das wässrig-saure Gemisch acht Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand, ein mit dem Wasser nicht mischbares, schwarzes Öl wurde mit Äther extrahiert, der Ätherauszug nacheinander mit 2 n Natronlauge, 2 n Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das zurückgebliebene Rohprodukt, ein gelbstichig rotbraunes Öl, war schwer in Lösung zu bringen und widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Ausbeute des Rohproduktes von m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol betrug 78 % der Theorie. Brand und Mitarbeiter geben keine Ausbeute an. Sie konnten das Rohprodukt ebenfalls nicht kristallisiert erhalten und versuchten es durch Destillation weiter zu reinigen. Bei 210°- 230°/1-4 mm erhielten sie ein übelriechendes, hellgelbes Harz, welches in der Kälte zwar mit einigen Kriställchen durchsetzt war,

aber beim Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln wiederum nicht kristallisierte.

Wir versuchten nun das gelbstichig rotbraune Öl durch fraktionierte Kugelrohrdestillation im Hochvakuum zu reinigen. Bei 170°-180°/0.15 mm destillierte ein rotbrauner Vorlauf über. Die Hauptmenge, ein hellgelbes Öl, destillierte bei 200°- 240°/0.04 mm und stellte in der Kälte ein zähflüssiges Harz dar, welches durch sehr kleine feste Partikelchen getrübt war. Es löste sich gut in kaltem Methylenchlorid, weniger gut in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln war es sehr schwer- bis unlöslich und setzte sich nach mehrtätigem Stehen in der Kälte als Öl am Gefäßboden ab.

Wir konnten das Öl trotz wochenlangen Bemühens nicht kristallisieren. Auch Versuche zur Darstellung eines kristallisierten Perchlorates und Borfluorates mißlangen. In Perchlorsäure und Borfluorwasserstoffsäure zeigte das Öl eine intensiv grüne Lösungsfarbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwand. Wurden diese Lösungen auch nur schwach erwärmt, so schlug die Farbe sofort nach Rot um.

Ein Teil des Öles wurde schließlich fünfmal im Kugelrohr fraktioniert reindestilliert. Beim Abkühlen wurde das nun hellgelbe Öl wiederum durch feine feste Abscheidungen getrübt. Auch monatelanges Aufbewahren in der Tiefkühltruhe ergab keine Kristallisation.

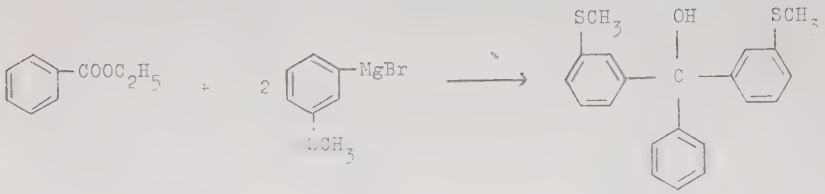
Von der bei Kp. 200°- 210°/0.04 mm konstant siedenden Mittelfraktion wurden die Absorptionsspektren und die Analysenwerte bestimmt.

Zur Ausmessung des Absorptionsspektrums wurde eine Lösung des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 verwendet. Folgende Maxima wurden gefunden:

λ max. (log ε): 428 mμ (4.01)
583 mμ (2.71)

XXI. m.m'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Verbindung war noch nicht bekannt. Wie nachstehendes Formelbild zeigt, wurde sie über eine Grignard-Synthese dargestellt:



Das Grignardreagens aus m-Brom-thioanisol XIX. und Magnesium stellten wir erneut nach dem unter XV. beschriebenen Verfahren dar.

Zu diesem wurde anschließend Benzoesäureäthylester, gelöst in etwas absolutem Tetrahydrofuran, unter Eiskühlung und Rühren zutropfen gelassen. Das Gemisch färbte sich zunächst violett und später, als das Reaktionsgemisch sich erwärmte, grün. Dann wurde mit Eis und 2 n Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein Öl abschied, welches sich beim Umschütteln in der organischen Phase löste. Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert und das wässrig-saure Gemisch vier Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Es verblieb ein im Wasser unlösliches, gelbes Öl. Dieses wurde unter mehrmaligem Ausschütteln in Äther aufgenommen und der Ätherauszug nacheinander mit 2 n Natronlauge, 2 n Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Schließlich wurde die ätherische Schicht vom Wasser abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das Rohprodukt war ein rotbraunes Öl mit gelber Ablauffarbe, welches bei Raumtemperatur sehr zähflüssig war. Es widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Ausbeute des Rohproduktes von m.m'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol betrug 99 % der Theorie.

Wie schon beim m-monosubstituierten Carbinol reinigten wir das rotbraune Öl durch mehrmalige, fraktionierte Kugelrohrdestillation im Hochvakuum. Die Rohdestillationen ergaben zunächst rotbraune Vorläufe und eine bei 210°- 260°/0.005 mm siedende, gelbbraune Hauptfraktion. Als Rückstand verblieb eine verkohlte Masse. Die Mittelfraktionen wurden jeweils achtmal reindestilliert, wobei bei Kp. 240°- 260°/0.005 mm ein gelbes, bei Raumtemperatur nicht durchscheinendes, zähflüssiges Harz isoliert werden konnte.

Das harzartige Produkt war schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Auch mißlangen alle Versuche zur Kristallisation. Aus den homogenen, heißen Lösungen fiel nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte immer wieder unverändertes Öl aus. Versuche zur Darstellung eines kristallinen Perchlorates und Borfluorates verliefen ebenso negativ.

In Anbetracht des nicht kristallisierten Zustandes darf das Analysenergebnis - S und H nahezu theoretisch, C etwas zu hoch - als annehmbar erscheinen.

Das m.m'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol löste sich mäßig in Eisessig. Wurden zu dieser Lösung einige Tropfen Perchlorsäure 70 % zugegeben, so trat intensiv grüne Farbe auf, welche auf Zugabe von Wasser über violett nach farblos wechselte.

Zur Untersuchung der Farbbeständigkeit wurde von dem Carbinol eine $4.26 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 hergestellt. Die eine Hälfte wurde unter Kohlendioxyd, die andere an der Luft bei Raumtemperatur stehen gelassen. Beide Lösungen waren anfangs gelbgrün, nach fünf Stunden blaustichig violett und nach zwanzig Stunden rotviolett. Nach mehreren Tagen war bei beiden Proben die rotviolette Farbe unter Aufhellung verblaßt. Farbänderung und Verblassen beruhen also nicht auf einer Oxydation.

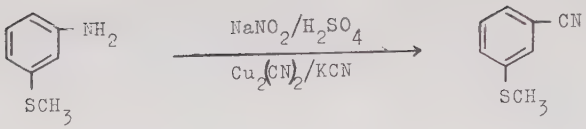
Das Absorptionsspektrum einer Lösung des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 ergab folgende Maxima:

λ max. (log ε): 323 mμ (3.72)
426 mμ (4.41)
566 mμ (3.50)

Während der Messung war eine leichte Konzentrationsänderung, das heißt beginnende Zersetzung festzustellen. Die Zahlen für log ε dürfen daher nur als Annäherungswerte eingeschätzt werden.

XXII. m-Methylmercapto-benzonitril

Wie für m-Brom-thioanisol wurde auch für das m-Methylmercapto-benzonitril die Sandmeyer-Reaktion angewendet:



Die Synthese des Nitrils wurde von K. Brand und O. Stallmann (16) schon beschrieben. Wir können die Angaben bestätigen. Frisch destilliertes m-Amino-thioanisol* wurde in der üblichen Weise in schwefelsaurer Lösung diazotiert. Die kalte Diazoniumsulfat-Lösung wurde dann zu einer warmen Lösung von Kalium-kupro-cyanid zutropfen gelassen. Das gebildete braune Öl-Wasser-Gemisch wurde mit konz. Salzsäure versetzt, wobei sich eine schwarze, harzähnliche Koagulation bildete, und schließlich drei Stunden lang mit Wasserdampf behandelt.

Das Destillat, ein gelbbraunes Öl, wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Schicht abgetrennt und nacheinander mit 2 n Natronlauge und Wasser gewaschen. Die ätherische Schicht war zuerst grün und wurde beim Ausschütteln mit Natronlauge zunächst blau und dann rot. Für diese merkwürdige Erscheinung können wir einstweilen noch keine Erklärung geben. Nach dem Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat wurde dieser abdestilliert und das zurückbleibende, rotbraune Öl in Methanol gelöst. Daraus kristallisierte in der Kälte ein rotbrauner Kristallkuchen, der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Methanol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wurde.

Das m-Methylmercapto-benzonitril kristallisierte in Form weißer Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich sind. Das Produkt schmolz bei Fp. 34°- 35°. Wir führten diese Synthese in fünf Ansätzen durch. Die Ausbeuten schwankten zwischen 16 % und 31 % der Theorie; die Mutterlaugen ergaben weitere 12 g Kristalle. Die Gesamtausbeute betrug 38.5 g oder 36 % der Theorie. Die Autoren geben den Fp. 40° an, machen aber keine Angaben über die Ausbeute.

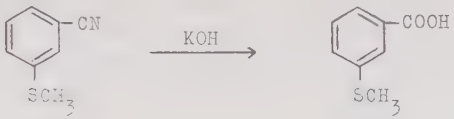
Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums wurde das m-Methylmercapto-benzonitril in Alkohol gelöst. Folgende Maxima wurden bei der farblosen Lösung gefunden:

*Bezogen bei: Ega-Chemie KG., Keppler & Reif, Steinheim a.A. (D) bzw. Aldrich, Chemical Co., Inc., Milwaukee 10, Wisconsin (USA).

λ max. (log ε): 224 mμ (4.29)
263 mμ (4.03)
310 mμ (3.22)

XXIII. m-Methylmercapto-benzoesäure

Die m-Methylmercapto-benzoesäure wurde durch Hydrolyse der entsprechenden Cyan-Verbindung hergestellt:



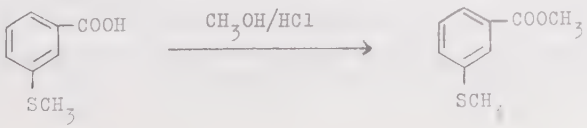
Die Verseifung des Nitrils, welche von Th. Zincke, J. Müller (23) beschrieben worden ist, benötigte sehr lange Zeit. Das in alkoholischer Kalilauge gelöste m-Methylmercapto-benzonitril XXII. mußte 572 Stunden (24 Tage!) lang unter Rückfluß gekocht werden. Nach dem Eingießen des Gemisches in Wasser und Ansäuern mit konz. Salzsäure fiel die m-Methylmercapto-benzoesäure als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wonach die Säure in Form weißglänzender Blättchen vom Fp. 129°- 131° vorlag. Die Ausbeute betrug 90 % der Theorie. Die Autoren geben den Fp. 129°, aber keine Ausbeute an.

Eine farblose Lösung der Säure in Alkohol zeigte folgende Maxima:

λ max. (log ε): 214 mμ (4.29)
258 mμ (3.94)
311 mμ (3.12)

XXIV. m-Methylmercapto-benzoesäure-methylester

Die Veresterung der m-Methylmercapto-benzoesäure XXIII. zum entsprechenden Methylester erfolgte in der üblichen Weise mit Methanol und Chlorwasserstoffgas:



Nach den Angaben von K. Brand, W. Gabel und E. Rosenkranz (2) wurde die methanolische Lösung anschließend mit Wasser versetzt und dann der Ester mit Äther aufgenommen. Aus dem nacheinander mit Wasser, 2 n Sodalösung und Wasser gewaschenen, über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszug wurde eine gelbbraune Flüssigkeit erhalten.

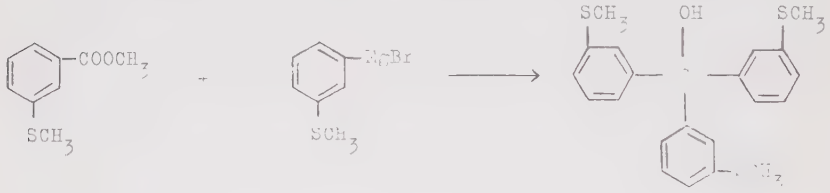
Bei Kp. 114°- 115°/1-2 mm wurde der m-Methylmercapto-benzoesäure-methylester reindestilliert. Das Destillat war farblos und angenehm würzig riechend. Die Ausbeute betrug 94 % der Theorie. Brand und Mitarbeiter geben den Kp. 132°/4 mm an, machen aber keine Angaben über die Ausbeute.

Der in Alkohol farblose Ester zeigte folgende Absorptionsmaxima:

λ max. (log ε): 226 mμ (4.30)
259 mμ (3.93)
313 mμ (3.10)

XXV. m.m'.m"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Diese Substanz war bisher noch nicht synthetisiert worden. Sie wurde über eine Grignard-Reaktion dargestellt:



Das Grignardreagens aus m-Brom-thioanisol XIX. und Magnesium stellten wir auch bei dieser Synthese nach dem unter XV. beschriebenen Verfahren her.

Zu diesem wurde dann m-Methylmercapto-benzoesäure-methylester XXIV., gelöst in etwas absolutem Tetrahydrofuran, unter Eiskühlung und Rühren zutropfen gelassen. Unter Erwärmung färbte sich das Reaktionsgemisch grün. Dieses wurde dann mit Eis und 2 n Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein gelbes Öl abschied, welches sich in Tetrahydrofuran löste. Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert und das verbleibende saure Gemisch zur Abtrennung flüchtiger Begleitstoffe der Wasserdampfdestil-

lation unterworfen. Nach fünf Stunden wurde die Destillation abgebrochen. Der im Destillierkolben befindliche Rückstand, graue im Wasser schwimmende Flocken, wurde unter mehrmaligem Ausschütteln in Äther aufgenommen. Aus dem nacheinander mit 2 n Sodalösung, 2 n Schwefelsäure und Wasser gewaschenen, über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszug wurde ein bei Raumtemperatur zähes Harz mit gelbstichig rotbrauner Farbe erhalten. Eine Kristallisation des harzartigen Produktes aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln konnte auch nach mehrwöchigen Versuchen nicht erreicht werden. Die Ausbeute des Rohproduktes an m.m'.m"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol betrug 86 % der Theorie.

Eine weitere Reinigung des Harzes konnten wir nur durch mehrmalige fraktionierte Kugelrohrdestillation im Hochvakuum erreichen. Die Rohdestillationen ergaben zunächst braune Vorläufe und eine bei 220°-290°/0.01 mm siedende gelbbraune Hauptfraktion. Als Rückstand verblieb ein Teer von zwiebelartigem Geruch. Die Mittelfraktionen wurden jeweils achtmal reindestilliert, wobei bei Kp. 225°- 250°/0.01 mm ein gelbes, bei Raumtemperatur sehr zähes und trübes Harz isoliert werden konnte.

Das Reinprodukt löst sich gut in Äther, Methanol und Methylenchlorid; in Benzol, Aceton und Alkohol ist es schwer löslich. Das Harz widerstand allen Kristallisationsversuchen. Aus den heißen, homogenen Lösungen schied sich immer wieder - auch nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte - unverändertes Harz aus. Versuche zur Darstellung eines kristallinen Perchlorates und Borfluorates mißlangen ebenfalls.

In Anbetracht des nicht kristallisierten und nicht einfach zu handhabenden harzigen Zustandes des m.m'.m"-Trimethylmercapto-triphenylcarbinols, darf das Analysenergebnis - C wenig zu hoch, H nahezu theoretisch und S etwas zu nieder - nicht zu kritisch betrachtet werden.

Das Carbinol löst sich in Eisessig farblos. Wurde diese Lösung mit einigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt, so trat zunächst blaue Farbe auf. Bei weiterer Zugabe von Perchlorsäure wechselte diese nach violett, um schließlich beim Mischungsverhältnis Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 in Gelbgrün überzugehen, welches nach kurzer Zeit in intensives Rot umschlägt. Schon die Zugabe von sehr wenig Wasser bewirkte Farbwechsel über violett nach farblos, was eine sehr geringe Hydrolysenbeständigkeit vermuten läßt.

Zur Untersuchung der Farbbeständigkeit wurde vom Carbinol eine $4.22 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 herge-

stellt. Die eine Hälfte wurde unter Kohlendioxyd, die andere an der Luft bei Raumtemperatur stehen gelassen. Beide Lösungen waren anfangs gelbgrün, nach 1 Stunde blaustichig rot, nach 3 Stunden blaustichig violett und schließlich nach 20 Stunden violett. Nach mehreren Tagen war bei beiden Lösungen die violette Farbe unter Aufhellung verblaßt. Die Farbänderungen und das Verblassen beruhen somit nicht auf einer Oxydation.

Wegen der raschen Farbänderungen konnte nur ein qualitatives Absorptionsspektrum aufgenommen werden. Die Lösung des Carbinols in einem Gemisch von Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 ergab folgende Maxima:

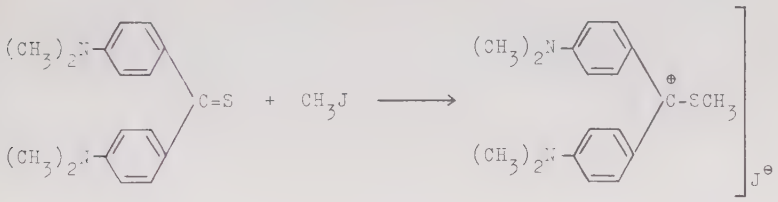
	λ max.:	316 mμ,	424 mμ,	590 mμ
nach 10 Minuten:	λ max.:	318 mμ,	424 mμ,	577 mμ
nach 45 Minuten:	λ max.:	316 mμ,	423 mμ,	560 mμ
nach 3.5 Stunden:	λ max.:	318 mμ,	- ,	556 mμ

Die Bande mit dem Maximum bei 424 mμ ist anfangs sehr kräftig ausgebildet. Sie fällt nach längeren Wellen ziemlich steil ab, zu einem Minimum bei rund 470 mμ. Es wird somit das Violett und ein Teil des Blau absorbiert. Im Blaugrün und Grün ist die Lösung durchlässig. Die langwellige Bande ist sehr flach und niedrig. Von einem schwach angedeuteten Maximum bei ca. 590 mμ verläuft die Kurve fast horizontal auf das rote Spektralende zu. Das durchgelassene Grün und das teilweise durchgelassene Rot bewirken additiv den Farbeindruck gelbgrün. Beim Stehenlassen der Lösung sinkt die Bande mit Maximum 424 mμ immer weiter ab, um schließlich kaum mehr bemerkbar zu sein. So wird immer mehr blaues Licht durchgelassen. Gleichzeitig beginnt das Maximum der langwelligen Bande sich stärker zu entwickeln unter gleichzeitiger hypsochromer Verschiebung ins Grüngebiet. Der flache langwellige Teil der Kurve sinkt gleichfalls ab, so daß in verstärktem Maße rotes Licht durchgelassen wird. So versteht man, daß zum Schluß durch die Abschwächung des Grün und die Verstärkung des Rot und Blau ein Violett zustande kommt.

Auf welche Strukturänderung dieser Farbwechsel zurückzuführen ist, kann vorläufig nicht ausgesagt werden.

Um zu ermitteln in welchem Umfang die "Inversion der Auxochrome", auf die weiter unten eingegangen werden soll, bei der Methylmercapto-Gruppe in Erscheinung tritt, haben wir das Jodmethylat des Michler'schen Thioketons dargestellt.

p.p'-Tetramethyl-diamino-diphenyl-methylmercapto-carbenium-jodid



Aufgrund der Angaben von E. D. Gern (24) wurde Michlers Thioketon* in Benzol aufgeschlämmt und mit Methyljodid versetzt. Beim Kochen schied sich das in Benzol unlösliche Jodmethylat des Michler'schen Thioketons in grünglänzenden Nadeln ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen hatte das reine Produkt den Fp. 170°- 172°. Gern gibt den Fp. 108° an. Die Ausbeute betrug 99 % der Theorie, was mit den Angaben des Autors übereinstimmt.

Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser mit intensiv blauer Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb. Das Jodmethylat riecht äußerst stark nach Mercaptan und mußte gut verschlossen aufbewahrt werden.

Die quantitative Ausmessung des Carbeniumsalzes in Eisessig zeigte folgende Absorptionsmaxima:

λ max. (log ε): 296 mμ (4.02)
371 mμ (4.12)
447 mμ (4.18)
591 mμ (4.56)

In der Hoffnung zu einem beständigen Präparat zu gelangen, haben wir versucht das Jodid in das entsprechende Perchlorat überzuführen. Es zeigte sich jedoch, daß die Löslichkeitsunterschiede zwischen Jodid und Perchlorat zu gering sind, um eine bequeme Umwandlung

*Präparat aus der Sammlung von Prof. R. Wizinger.

durchführen zu können. Obwohl wir die Versuchsbedingungen in verschiedenster Hinsicht variierten, sind wir zu keinem eindeutigen Resultat gekommen.

Es wäre natürlich denkbar, auf Umwegen, zum Beispiel über das Methylsulfat und anschließendem Umsatz mit Natriumperchlorat oder durch Umsatz des Jodids mit Silberperchlorat, das gewünschte Farbsalz vielleicht doch erfassen zu können.

Da aber für unsere Betrachtungen über Konstitution und Farbe das Jodid ebenso gut brauchbar ist wie das Perchlorat, haben wir aus Gründen der Zeitersparnis die Versuche schließlich abgebrochen.

Konstitution und Farbe.

Triphenylcarbinole mit den klassischen Auxochromen in p-Stellung.

Für unsere Betrachtungen über die Wirkung der Methylmercapto-Gruppe auf die Farbe wollen wir mit den mit Auxochromen p-substituierten Triphenyl-carbeniumsalzen beginnen. In dieser Reihe liegen - bedingt durch relativ einfache Zugänglichkeit und die praktische und theoretische Bedeutung zahlreicher Vertreter - relativ viele Spektraldaten vor. Dadurch ist der Vergleich der Farbsalze mit Methylmercapto-Gruppen mit solchen mit anderen Auxochromen einigermaßen befriedigend möglich.

In nachfolgender Aufstellung sind die in der Literatur gefundenen Messungen für Farbsalze mit den Auxochromen $-OCH_3$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ und $-NH-C_6H_5$ zusammengefaßt, wobei die Substanzen nach zunehmender bathochromer Wirkung der Auxochrome angeordnet sind. Der besseren Übersicht halber werden lediglich die langwelligen Absorptionsmaxima angegeben. Der aufgeführte Grundkörper, das unsubstituierte Triphenylcarbinol, wurde von uns nochmals ausgemessen.

para-	λ max. (log ε)	Halochromie	Lösungsmittel
Triphenyl-carbinol	[illegible]	[illegible]	[illegible]
mono-OCH_3	[illegible]	[illegible]	[illegible]
mono-NH_2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
mono-$N(CH_3)_2$	[illegible]	orangerot	[illegible]
[illegible]	[illegible]	rotorange	[illegible]

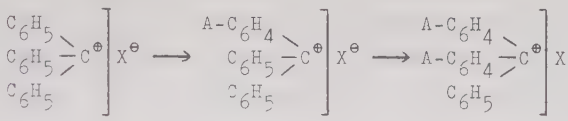
Tabelle 12 (Fortsetzung)

para-	λ max. (log ε)	Halochromie	Lösungsmittel	
di-OCH_3	501 mμ (4.89)	rotorange	Eisessig/$HClO_4$	(4)
di-NH_2	578 mμ (-)	violett	Perchlorat in Eisessig	(25)
di-$N(CH_3)_2$	620 mμ (4.66)	blaugrün	Wasser	(8)
di-NH-C_6H_5	633 mμ (4.76)	grün	Perchlorat in Eisessig	(9)
tri-OCH_3	486 mμ (4.94)	orangerot	Eisessig/$HClO_4$	(4)
tri-NH_2	546 mμ (4.90)	blaurot	Alkohol	(3)
tri-$N(CH_3)_2$	590 mμ (5.00)	violett	Alkohol/$HClO_4$	(3)
tri-NH-C_6H_5	598 mμ (-)	blau	Chlorid in Alkohol	(6)

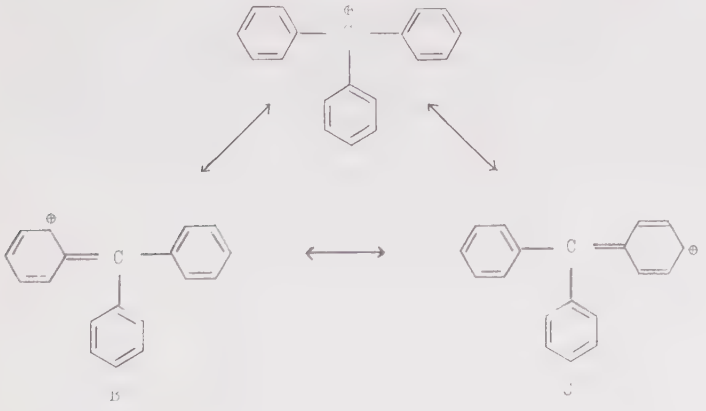
Beim Vergleich der Absorptionsmaxima der Salze der mono-p- mit denjenigen der p.p'-disubstituierten Triphenylcarbinole fällt zunächst die stark farbvertiefende Wirkung mit dem Einführen des zweiten Auxochroms auf. Die bathochrome Verschiebung des zweiten Auxochroms bewegt sich in den Reihen, welche wir vergleichen können (-OCH_3, -NH_2, -$N(CH_3)_2$, -NH-C_6H_5) von 26 mμ (-OCH_3) bis 131 mμ (-NH-C_6H_5).

In der folgenden Tabelle sind die bathochromen Effekte beim Übergang vom unsubstituierten Triphenyl-carbenium-perchlorat (I) zu den Monosubstitutionsprodukten (II), von diesen zu den Disubstitutionsprodukten (III) und schließlich die bathochromen Effekte beim Übergang vom Grundkörper zu den Disubstitutionsprodukten (III - I) angegeben.

Tabelle 13

A =						bathochromer Effekt
	I		II		III	III - I
$-COCH_3$	432 mμ	+ 43 mμ	475 mμ	+ 26 mμ	501 mμ	+ 69 mμ
$-NH_2$	432 mμ	+ 53 mμ	485 mμ	+ 93 mμ	578 mμ	+ 146 mμ
$-N(CH_3)_2$	432 mμ	+ 58 mμ	490 mμ	+ 130 mμ	620 mμ	+ 188 mμ
$-NH-C_6H_5$	432 mμ	+ 70 mμ	502 mμ	+ 131 mμ	633 mμ	+ 201 mμ

Im unsubstituierten Triphenyl-carbenium-perchlorat ist der Carbeniumzustand resonanzstabilisiert, weil sich der Elektronenmangel auf 10 Kohlenstoffatome verteilen kann, nämlich auf das zentrale C-Atom (A), auf die sechs zum zentralen Kohlenstoffatom o-ständigen C-Atome (B) und schließlich auf die drei p-ständigen C-Atome (C). Das Symbol für das Anion ist in den folgenden Betrachtungen nicht angegeben.



6 identische Möglichkeiten

3 identische Möglichkeiten

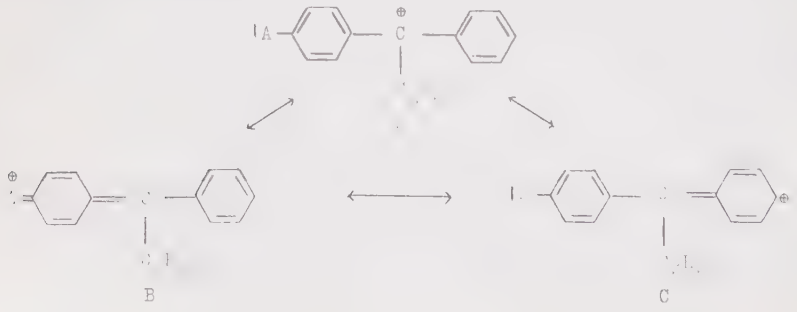
Für alle drei Typen der Extremformen gibt es chemische Anhaltspunkte, die aber im einzelnen hier nicht besprochen zu werden brauchen.

Hingewiesen sei nur auf die Hydrolyse des Triphenyl-carbeniumperchlorates, welche bekanntlich zum Triphenylcarbinol führt. Hier bestimmt der Elektronenmangel am zentralen Kohlenstoffatom das chemische Geschehen. Das gleiche gilt für die Einwirkung von Alkali, von Cyankalium oder von Sulfit auf Triphenylmethan-Farbstoffe, wo die nukleophile Partikel bevorzugt an das zentrale C-Atom tritt.

Die nukleophile Partikel kann aber auch, allerdings weniger leicht, in der p- oder o-Stellung angreifen. Damit hängt zum Beispiel zusammen, daß Triphenyl-carbeniumsalze mit Chloratomen in p-Stellung dieses beim Erhitzen mit Aminen - insbesondere primären aromatischen Aminen - leicht gegen die Arylamino-Gruppe austauschen. Diese Reaktion hat sogar technische Bedeutung. Der Austausch von p-ständigen Methoxy- und Acetoxy-Gruppen ist ebenfalls beobachtet worden. Auch für analoge Reaktionen zu der o-Stellung finden sich in der Literatur vereinzelte Angaben.

Sehr häufig und technisch von größter Bedeutung sind nukleophile Substitutionsreaktionen in der o-Stellung anzutreffen bei den Diarylazeniumsalzen für die im Prinzip die gleichen Mesomerieverhältnisse gelten, nur mit dem Unterschied, daß der Azenium-Chromophor ein noch wirksamerer Elektronenakzeptor ist als der Carbenium-Chromophor.

Im Triphenyl-carbenium-perchlorat haben wir es mit einem symmetrischen Resonanzsystem zu tun. Führen wir ein Auxochrom in p-Stellung ein, so wird das System unsymmetrisch. Für die Mesomeriebetrachtung sind die folgenden, wichtigsten Extremzustände zu berücksichtigen:

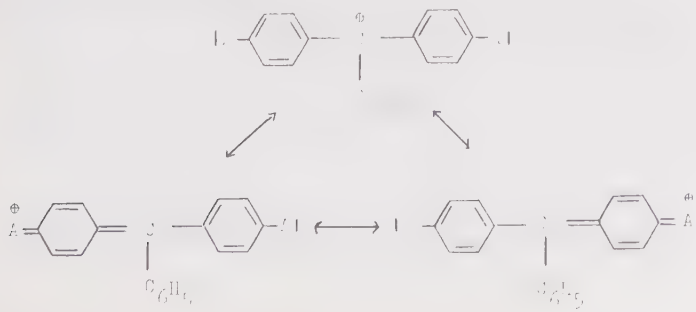


Formel A symbolisiert den symmetrischen Carbenium-Extremzustand, Formel B den Zustand in welchem durch Anteiligwerden des unbesetzten Elektronenpaares des Auxochroms der Elektronenmangel am zentralen Kohlenstoffatom abgesättigt ist unter Herausbildung eines chinonähnlichen Systems. Formel C symbolisiert den Zustand, in welchem ein unsubstituierter Benzolring ein Elektronenpaar zur Verfügung gestellt hat, wobei das Elektronensextett sich nun in p-Stellung befindet. Dieser Zustand ist für beide unsubstituierten Ringe in gleicher Weise möglich.

Die Tatsache, daß Triaryl-carbeniumsalze mit einem Auxochrom zwar hydrolysenbeständiger sind als Triphenyl-carbenium-perchlorat aber doch noch relativ hydrolysenempfindlich sind, zeigt, daß der Zustand B keinesfalls vollständig erreicht wird. Dies rührt daher, daß der Benzolring der Entaromatisierung zum chinonähnlichen System Widerstand entgegensetzt, das heißt es bedarf zur Entaromatisierung zusätzlicher Energie.

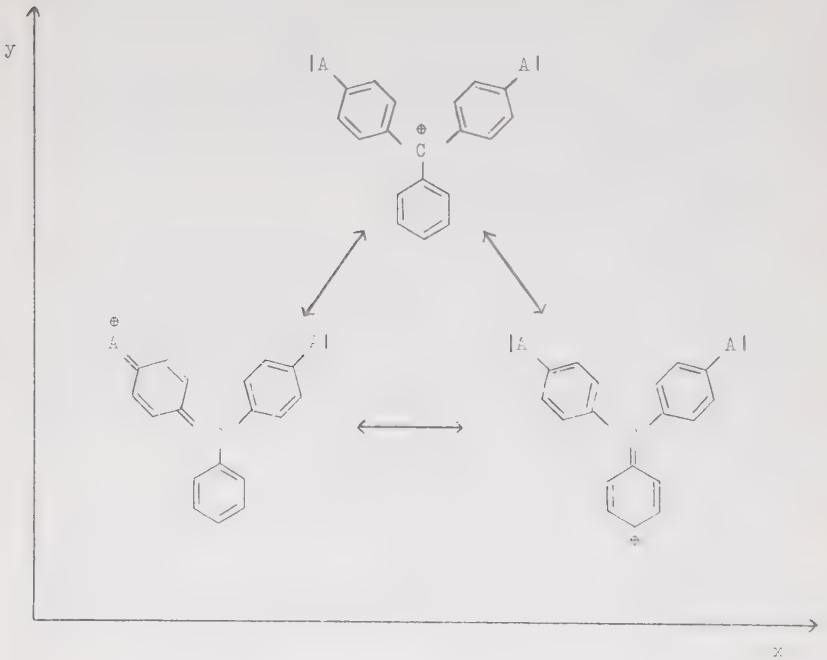
Zustand C ist an der Mesomerie nur zu einem sehr geringen Prozentsatz beteiligt, denn wenn auch nukleophile Reaktionen in p-Stellung, wie soeben dargelegt wurde, erfolgen können, so erfolgen sie doch nur relativ schwer. Auf jeden Fall haben wir es bei diesen mono-substituierten Triaryl-carbeniumsalzen mit Resonanzsystemen vom Typus der unsymmetrischen Cyanine zu tun mit verschieden stark basischen Endgliedern. Liegt ein schwaches Auxochrom vor, so ist die Ursprungsfarbe geringer als bei Anwesenheit eines starken Auxochroms, welches sein Elektronenpaar leicht zur Verfügung stellt.

Bringen wir ein zweites Auxochrom in die p-Stellung eines der bisher unsubstituierten Benzolringe, so sind die beiden auxochromtragenden Phenylringe gleichwertig geworden und an der Mesomerie in gleichem Maße beteiligt.



Durch das zweite Auxochrom ist der Elektronenmangel am zentralen C-Atom weiter herabgesetzt, aber keineswegs völlig beseitigt. Malachitgrün zum Beispiel wird durch Wasser nicht mehr hydrolysiert, aber schon durch schwaches Alkali unter Entfärbung in das Carbinol umgewandelt. Auch hier ist also der chinoide Zustand nicht voll erreicht.

Der unsubstituierte Phenylring kann sich ebenfalls an der Mesomerie beteiligen im Sinne des Formelbildes:



Es überlagern sich also zwei verschiedene Möglichkeiten des Ausgleichs der Elektronendichte, wobei die zweite Möglichkeit weniger stark mitspricht, weil die Extremform mit Carbeniumzustand in p-Stellung einen sehr energiereichen Zustand darstellt.

Bekanntlich besitzt das Malachitgrün im sichtbaren Gebiet außer der langwelligen Absorptionsbande mit λ max. 620 mμ eine zweite, weniger stark ausgeprägte Bande mit λ max. 425 mμ. Tatsächlich hat sich an orientierten Malachitgrün-Molekülen nachweisen lassen, daß

beim Einstrahlen von Licht in der Richtung parallel zur Verbindungslinie der beiden Auxochrome (x-Achse) allein die langwellige Bande (λ max. 620 mμ) festgestellt wird, während beim Einstrahlen von Licht senkrecht dazu (y-Achse) nur die kurzwellige Bande (λ max. 425 mμ) zu beobachten ist.

Zwei Banden im Sichtbaren hat man auch bei weiteren Triphenylmethan-Farbstoffen mit zwei Auxochromen angetroffen.

Wir können die Farbsalze mit nur einem Auxochrom auffassen als Mischtypen aus dem unsubstituierten Triphenyl-carbeniumsalz und aus den symmetrischen Triaryl-carbeniumsalzen mit zwei identischen Auxochromen. Wir sind daher berechtigt unsere mono-substituierten Farbsalze vom Standpunkt der "Mittelwerts-Regel" von L. G. S. Brooker (26) zu betrachten.

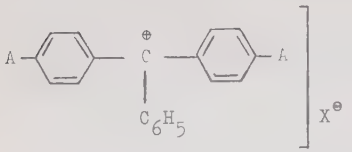
Diese Mittelwerts-Regel besagt bekanntlich, daß in unsymmetrischen Cyaninen, das heißt in Cyaninen mit verschiedenen Endgliedern, das Maximum an der Stelle des aus den beiden symmetrischen Muttersubstanzen errechneten Mittelwertes liegt, wenn die beiden Endglieder trotz ihrer verschiedenen Konstitution gleich stark basisch sind. Sind sie aber verschieden stark basisch, so sinkt das Maximum unter den Mittelwert ab und zwar um so mehr, je größer der Unterschied zwischen den Basizitäten ist. Brooker hat seine Regel durch eine große Anzahl eindrucksvoller Beispiele belegen können.

Allerdings sind in neuerer Zeit, besonders bei asymmetrischen Cyaninen mit schwefelhaltigen Endgruppen (Benzthiazol-Ring (27) und Benzdithiylium-Ring (28)), positive Abweichungen beobachtet worden, was nach der Mittelwerts-Regel nicht zulässig sein soll. Bei der großen Zahl der der Regel entsprechenden Beispiele wäre es voreilig zu behaupten, daß die Mittelwerts-Regel nicht stimme. Es ist wohl richtiger anzunehmen, daß bei den Fällen mit positiver Abweichung Einflüsse wirksam sind, deren Natur uns noch nicht bekannt ist.

In der folgenden Tabelle sind die Abweichungen von den errechneten Mittelwerten bei den Triaryl-carbeniumsalzen mit nur einem Auxochrom zusammengestellt:

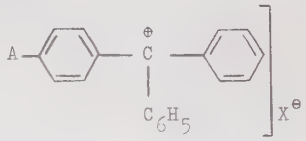
Tabelle 14

Symmetrische Muttersubstanzen:



A =	λ max. gemessen
-H	432 mμ
$-OCH_3$	501 mμ
$-NH_2$	578 mμ
$-N(CH_3)_2$	620 mμ
$-NH-C_6H_5$	633 mμ

Abweichungen vom Mittelwert bei:



A =	λ max. gemessen	λ max. berechnet	Differenz λ max. gem. - λ max. ber.
$-OCH_3$	475 mμ	467 mμ	+ 8 mμ
$-NH_2$	4[illegible] mμ	505 mμ	- 70 mμ
$-N(CH_3)_2$	490 mμ	5[illegible] mμ	- [illegible] mμ
$-NH-C_6H_5$	502 mμ	533 mμ	- 31 mμ

Bei den Auxochromen $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NH-C_6H_5$ entsprechen die Resultate den Erwartungen. Diese drei Auxochrome üben eine beachtliche basizitätsverstärkende Wirkung aus. Der Unterschied in der Basizität der beiden Endglieder ist also erheblich und dementsprechend tritt auch eine bemerkenswerte Abweichung des Maximums nach kürzeren Wellen auf.

Sehr überraschend ist aber das Verhalten des Farbsalzes mit einer Methoxy-Gruppe. Dieses Auxochrom ist ein wesentlich schwächerer Elektronendonator als die Amino-Gruppe. Der Unterschied im basischen

Charakter zwischen dem Anisyl-Rest und dem unsubstituierten Phenylring ist wesentlich geringer als derjenige zwischen der Aminophenyl- und der Phenyl-Gruppe. Somit wäre infolge der geringeren elektronischen Asymmetrie eine schwächere Abweichung nach kürzeren Wellen zu erwarten als in den anderen angeführten Beispielen. Immerhin sollte der Regel nach eine negative Abweichung auftreten. Statt dessen beobachten wir eine positive Abweichung, was bisher völlig übersehen worden ist. Freilich kann man einwenden, daß diese positive Abweichung von + 8 mμ nur geringfügig ist und, daß sie bei der Fehlergrenze von einigen mμ in Wirklichkeit noch etwas geringer ist. Aber selbst dann ist die positive Abweichung nicht wegzudiskutieren. Wir registrieren dieses Faktum ohne zunächst einen Erklärungsversuch zur Diskussion zu stellen.

Mit dem Übergang der di-p- zu den tri-p-substituierten Triphenylcarbinolen (Tabelle 12) beobachten wir den bekannten, hypsochromen Effekt des dritten Auxochroms. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellen reicht von 15 mμ ($-OCH_3$) bis 35 mμ ($-NH-C_6H_5$).

Tabelle 15

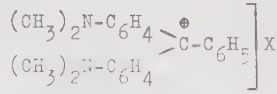
A =	$\left[\begin{matrix} A\text{-}C_6H_4 \\ A\text{-}C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right]^{\oplus} X^{\ominus}$	$\left[\begin{matrix} A\text{-}C_6H_4 \\ A\text{-}C_6H_4 \\ A\text{-}C_6H_4 \end{matrix}\right]^{\oplus} X^{\ominus}$	hypsochromer Effekt
	I	II	II - I
$-OCH_3$	501 mμ	486 mμ	- 15 mμ
$-NH_2$	578 mμ	546 mμ	- 32 mμ
$-N(CH_3)_2$	620 mμ	590 mμ	- 30 mμ
$-NH-C_6H_5$	633 mμ	598 mμ	- 35 mμ

Dieses Phänomen bildet einen wichtigen Sonderfall der "Inversion der Auxochrome", worauf R. Wizinger (29) in seiner ausführlichen Ab-

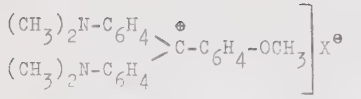
handlung aus dem Jahre 1961 nachdrücklich hingewiesen hat. Es darf an dieser Stelle davon Abstand genommen werden, die theoretische Ableitung in aller Ausführlichkeit zu wiederholen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms darauf beruht, daß dieses den Elektronenmangel am zentralen Kohlenstoffatom abschwächt und damit dessen chromophore Wirksamkeit herabsetzt.

Auxochrome, die nur schwache Elektronenspender sind, bewirken dementsprechend nur eine geringe Inversion, wie in Tabelle 15 am Beispiel der Methoxy-Verbindungen deutlich in Erscheinung tritt.

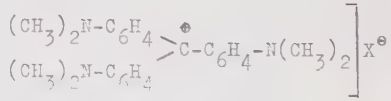
Aus der eben erwähnten Abhandlung von R. Wizinger seien noch folgende Beispiele angeführt, die uns zeigen, daß die hypsochrome Wirkung der Methoxy-Gruppe wesentlich geringer ist, als diejenige der Dimethylamino-Gruppe.



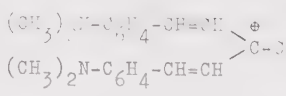
λ max. 620 mμ



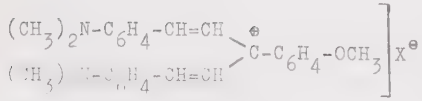
λ max. 610 mμ
hypsochromer Effekt: 10 mμ



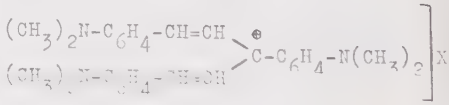
λ max. 590 mμ
hypsochromer Effekt: 30 mμ



λ max. 815 mμ

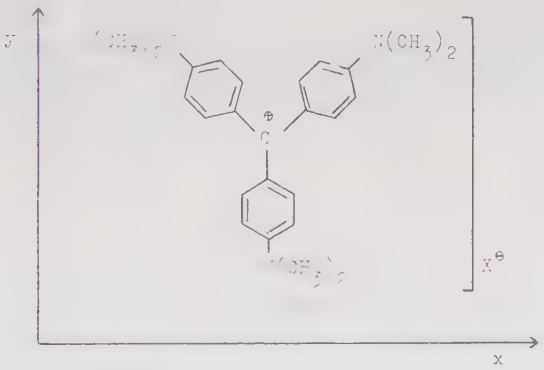


λ max. 805 mμ
hypsochromer Effekt: 10 mμ



λ max. 770 mμ
hypsochromer Effekt: 45 mμ

Wenn auch die Einführung der dritten Dimethylamino-Gruppe beim Übergang vom Malachitgrün zum Kristallviolett hypsochrom wirkt, so wirkt sie andererseits doch stark hyperchrom. Die Intensität der Absorption wird in etwa verdoppelt; der Wert von log ε steigt von 4.66 auf 5.00. Im Sichtbaren ist nur noch eine Bande zu beobachten. Dies ist leicht verständlich; das Farbkation ist symmetrisch gebaut, die Absorptionsmöglichkeit in der Richtung der x-Achse und y-Achse ist identisch.



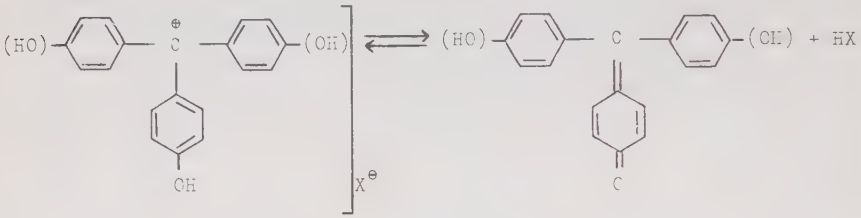
Im Sinne einer Vereinfachung ist hier nur die symmetrische Carbenium-Extremformel angegeben.

Daß das dritte Auxochrom den Elektronenmangel am zentralen Kohlenstoffatom weiter absättigt, wie soeben erwähnt wurde, kommt in der verstärkten Hydrolysenbeständigkeit des Kristallvioletts zum Ausdruck. Bei Zusatz von Natriumcarbonat zu einer Lösung von Kristallviolett findet keine Abscheidung der Carbinolbase statt; dies tritt erst mit Natronlauge ein. Gibt man zur Kristallviolett-Lösung die äquivalente Menge Natriumhydroxyd, so bleibt anfänglich die Farbintensität unverändert. Erst im Verlauf einer Stunde tritt Entfärbung und Abscheidung des Carbinols ein. Um rasche Ausfällung der Carbinolbase zu erzielen, bedarf es eines großen Überschusses an Natriumhydroxyd.

Wir können die [illegible] kurz zusammenfassen: Das dritte Auxochrom wirkt zwar hypsochrom, aber stark hyperchrom und erheblich basizitätsverstärkend.

Triphenylcarbinole mit Hydroxyl-Gruppen in p-Stellung.

Die Farbsalze aus mit Hydroxyl-Gruppen in p-Stellung substituierten Triphenylcarbinolen haben wir in unserer Tabelle 12 nicht aufgenommen, da, durch den sauren Charakter der phenolischen Hydroxyl-Gruppe bedingt, hier besondere Verhältnisse vorliegen. Die Salze, sogar mit starken Säuren, spalten nämlich leicht Säure ab, wobei sich die entsprechenden Fuchsone bilden. In Lösung liegen Gleichgewichte vor im Sinne des Formelbildes:



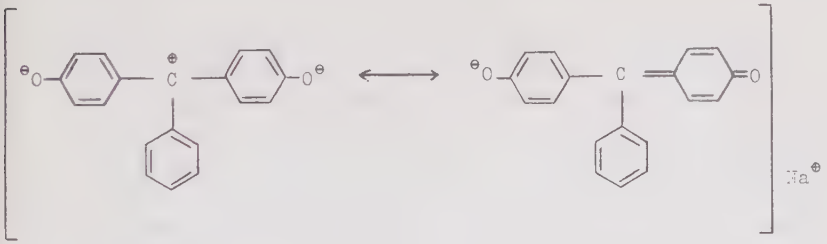
Das Salz mit einer Hydroxyl-Gruppe ist nur in sehr starker Säure beobachtbar. Dies bedeutet, daß die Hydroxyl-Gruppe unter dem Einfluß des zentralen Kohlenstoffatoms, an dessen Mesomerie die Carbeniumform in starkem Maße beteiligt ist, etwa den Charakter einer starken Säure angenommen hat, so daß in schwächer saurem Medium Entprotonierung stattfindet unter Bildung von Fuchson.

Die Salze mit zwei und drei OH-Gruppen sind durch den basizitätsverstärkenden Einfluß der Hydroxyl-Gruppen, das heißt durch die Abschwächung des Elektronenmangels am zentralen Kohlenstoffatom, bereits etwas beständiger und lassen sich daher schon in mäßig stark saurem Medium, zum Beispiel Eisessig plus Salzsäure, nachweisen. In der Literatur sind mehrere Messungen in verschieden stark sauren Medien angeführt, darunter auch solche, bei denen die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms zum Ausdruck kommt. Die Versuchsreihen sind jedoch noch nicht korrekt ausgearbeitet und die angegebenen Maxima variieren ziemlich stark. Da noch nicht ermittelt ist, ob und in welchem Grade in den ausgemessenen Lösungen neben dem Farbsalz das entsprechende Fuchson vorhanden war, ist es nicht möglich die Maxima der Farbsalze exakt anzugeben. Man könnte zur Annahme neigen, daß in konz. Schwefelsäure das Gleichgewicht völlig zugunsten

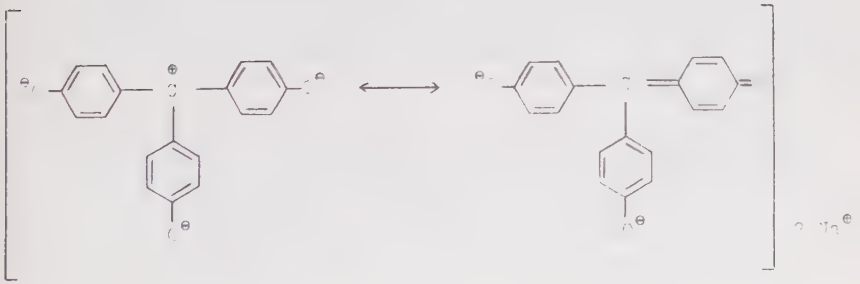
der Hydroxy-carbeniumsalze verschoben sein sollte. In diesen Lösungen aber läßt sich der hypsochrome Einfluß des dritten Auxochroms nicht mehr beobachten, so daß die Frage aufgeworfen werden muß, ob nicht eine weitere Protonierung - vielleicht unter Bildung von π-Komplexen - stattgefunden hat.

Das Wesentliche ist, daß die Dihydroxy- und Trihydroxy-Verbindung in mäßig starker Säure in großen Zügen den Erfahrungen mit den anderen klassischen Auxochromen entspricht.

In alkalischer Lösung hingegen herrschen klarere Verhältnisse. Beim Monohydroxy-fuchson oder Benzaurin und beim Dihydroxy-fuchson oder Aurin entstehen in alkalischer Lösung symmetrische Resonanzsysteme, in denen Ausgleich der Elektronendichte zwischen Fuchson-oxeniat- und Carbenium-oxeniat-Grenzstrukturen erfolgt.

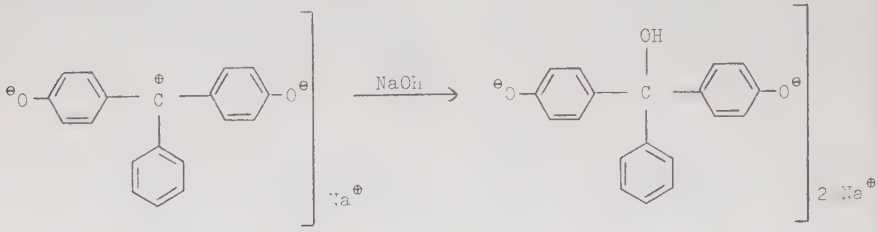


Benzaurin, violett, λ max. 567 mμ (30)



Aurin, karminrot, λ max. 536 mμ (31)

Diese tieffarbigen Salze sind auch in mäßig konz. Alkali noch beständig. Erst in hochkonzentriertem Alkali findet Anlagerung von Hydroxylion am zentralen Kohlenstoffatom statt, wobei Entfärbung eintritt, weil nun dieses C-Atom koordinativ gesättigt und sein Elektronenmangel beseitigt ist.

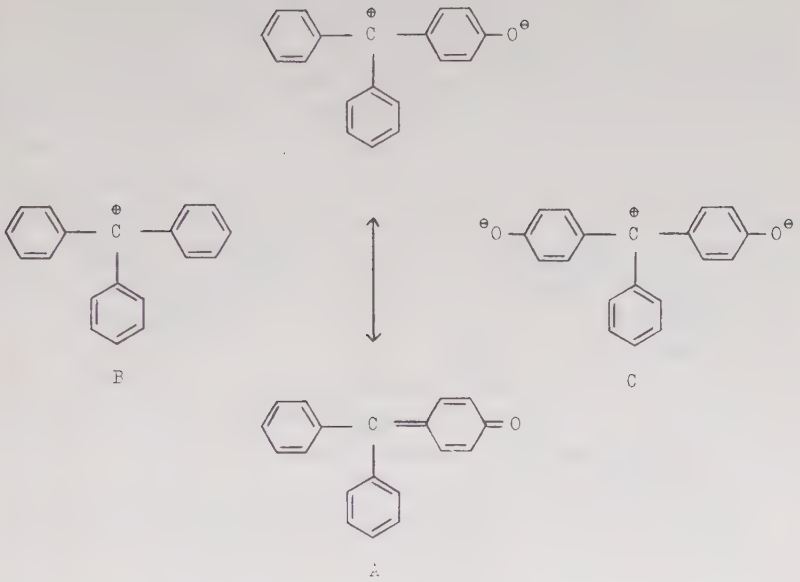


intensiv violett farblos

Das Oxeniat-Auxochrom ($-O^{\ominus}$) wirkt bei beiden Substanzen optisch etwa gleich bathochrom wie die Amino-Gruppe, hinsichtlich des basizitätsverstärkenden Charakters aber stärker als die Amino- und Dimethylamino-Gruppe. Malachitgrün wird bereits durch Sodalösung hydrolysiert, während Benzaurin und Aurin erst durch sehr starkes Alkali entfärbt werden, wie soeben erörtert wurde.

Die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms, hier des Oxeniat-Auxochroms, tritt beim Übergang vom Alkalisalz des Benzaurins (λ max. 567 mμ) zum Alkalisalz des Aurins (λ max. 536 mμ) sehr einprägsam in Erscheinung, sie beträgt 31 mμ. Im subjektiven Farbton kommt der hypsochrome Effekt durch einen Rückgang von violett nach karminrot zum Ausdruck.

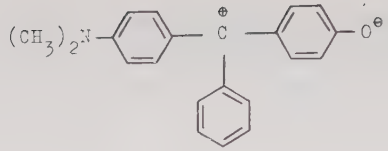
In seiner aufpolarisierten Grenzformel erscheint das Fuchson (A) als Mischtypus zwischen dem Triphenylcarbeniumion (B) und dem Triphenylcarbenium-dioxeniation (C):

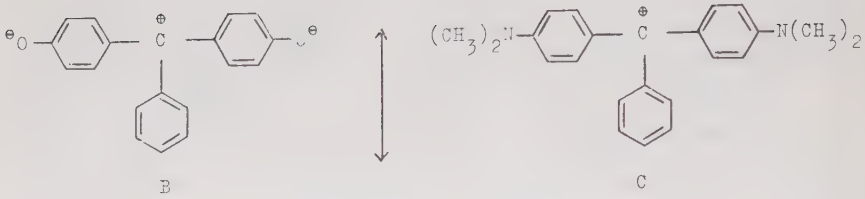


Da das Oxeniat-Auxochrom sehr stark basisch ist, ist im Fuchson der Unterschied in der Basizität der Endglieder sehr groß. Man sollte daher beim Fuchson eine sehr starke negative Abweichung vom errechneten Mittelwert erwarten; dies ist in der Tat der Fall. Der errechnete Mittelwert wäre 499 mμ bis 500 mμ; das experimentell gefundene Absorptionsmaximum liegt bei 381 mμ (31). Die Abweichung beträgt somit -119 mμ. Dieser Wert übersteigt die Werte bei den Farbsalzen mit ungeladenen Auxochromen bei weitem (Tabelle 14).

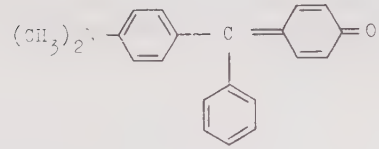
Daß das Oxeniat-Auxochrom sehr viel stärker basisch ist als die Dimethylamino-Gruppe kommt auch beim Dimethylamino-fuchson und beim Tetramethyl-diamino-fuchson überzeugend zum Ausdruck.

In seiner aufpolarisierten Grenzform erscheint das Dimethylaminofuchson (A) als Mischtyp aus dem Anion des Benzaurins (B) und dem Malachitgrün-Kation (C):





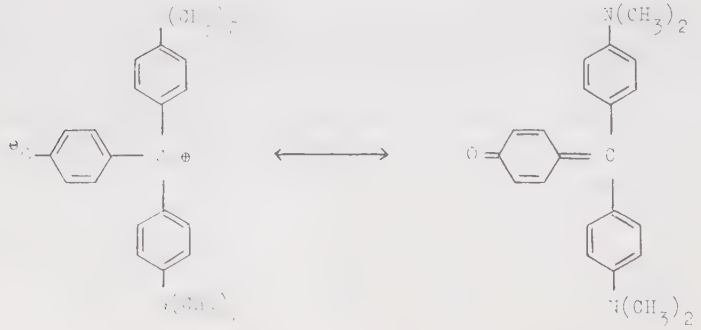
B C



A

Das Dimethylamino-fuchson zeigt starke Solvatochromie. In den verschiedenen Lösungsmitteln wurden für das langwellige Absorptionsmaximum Werte zwischen 445 mμ und 552 mμ (8) gemessen. Der berechnete Mittelwert beträgt 594 mμ, so daß sich Abweichungen nach kürzeren Wellen zwischen -149 mμ und -42 mμ ergeben.

Das Tetramethyl-diamino-fuchson kann aufgefaßt werden als Malachitgrün, in welches als drittes Auxochrom die Oxeniat-Gruppe eingeführt wurde:



Auch dieses Farbsalz ändert seine Farbe sehr stark mit der Natur des Lösungsmittels. Es wurden für das langwellige Absorptionsmaximum Werte von 465 mμ bis 559 mμ (9) gemessen. Das Maximum des Malachitgrüns liegt bei 620 mμ. Somit bewirkt die Oxeniat-Gruppe des dritten Auxochroms hypsochrome Effekte zwischen -165 mμ und -61 mμ.

Aus dem bisher besprochenen Material geht klar hervor, daß zwischen der bathochromen Wirkung eines Auxochroms und seiner basizitätsverstärkenden Wirkung keine einfache Parallelität besteht. Genaue Aussagen werden, wie bereits erwähnt, erst formuliert werden können, wenn genaue Basizitätsmessungen vorliegen.

Immerhin steht schon fest, daß das Oxeniat-Auxochrom unter den hier behandelten Auxochromen das basischste (stärkster Elektronendonator) ist, hinsichtlich seiner bathochromen Wirkung aber in etwa der wesentlich weniger basischen Amino-Gruppe entspricht. Andererseits ist die Phenylamino-Gruppe weniger basisch (weniger starker Elektronendonator) als die Amino- und Dimethylamino-Gruppe, sie wirkt aber stärker bathochrom als diese.

Wir müssen also bei der Betrachtung eines Auxochroms sehr scharf unterscheiden zwischen seiner basizitätsverstärkenden Wirkung und seiner bathochromen Wirkung. Bisher wurde die bathochrome Wirkung eines Auxochroms in erster Linie, oder sogar ausschließlich, auf dessen Fähigkeit einem Resonanzsystem Elektronen zur Verfügung zu stellen, das heißt auf seine Basizität, zurückgeführt. Das Beispiel des Oxeniat- und Phenylamino-Auxochroms zeigt uns aber, daß diese Betrachtungsweise nicht genügt. Es können noch Einflüsse hinzukommen, die sich in der bisherigen Schreibweise der Mesomerielehre nicht symbolisieren lassen.

Triphenylcarbinole mit Methylmercapto-Gruppen in p-Stellung.

Wir wollen nunmehr untersuchen, inwieweit sich die optische Wirkung des Methylmercapto-Auxochroms durch dessen Eigenschaft als Elektronendonator erklären läßt und inwieweit zusätzliche bathochrome Effekte, die über die Deutungsmöglichkeit der Mesomerielehre hinausgehen, hinzu kommen.

Betrachten wir nun die Verhältnisse bei den Triphenyl-carbeniumsalzen mit p-substituierten Methylmercapto-Auxochromen. In nachfol-

gender Tabelle und im weiteren besprechen wir nur die langwelligen Maxima; die kürzerwelligen Maxima, über die zu diskutieren uns verfrüht erscheint, sind im experimentellen Teil aufgezählt.

Tabelle 16

para-	λ max. (log ε)	Halochromie	Lösungsmittel
mono-SCH_3	547 mμ (4.71)	violettrot	Perchlorat in Eisessig/$HClO_4$ 1:1
di-SCH_3	594 mμ (4.98)	blaugrün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1
tri-SCH_3	586 mμ (4.98)	blau	Perchlorat in Eisessig/$HClO_4$ 1:1

Beim Vergleich der Absorptionswerte der p-Monomethylmercapto-Gruppe mit jenen der mono-p-ständigen Auxochrome in Tabelle 12 zeigt sich folgendes Bild:

Das Farbsalz mit einer CH_3S-Gruppe ist mit seinem λ max. von 547 mμ, dem Farbsalz mit dem stärksten klassischen Auxochrom (nach O. N. Witt), der Phenylamino-Gruppe mit λ max. 502 mμ um 45 mμ überlegen. Auch im subjektiven Farbeindruck macht sich die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bemerkbar. Das Farbsalz mit dem Methylmercapto-Auxochrom ist intensiv violettrot; diejenigen mit einer Amino-, Dimethylamino- und Phenylamino-Gruppe sind lediglich orange bis rotorange.

Der Extinktionswert des mit der CH_3S-Gruppe substituierten Triphenyl-carbeniumsalzes ist annähernd so hoch wie derjenige mit dem Methoxy-Auxochrom.

Man sollte nun erwarten, daß auch beim Farbsalz mit zwei p-ständigen CH_3S-Gruppen das Maximum bei längeren Wellen liegen würde als bei denjenigen mit zwei Dimethylamino- bzw. zwei Phenylamino-Gruppen. Überraschenderweise ist aber das Gegenteil der Fall. Das Malachitgrün (zwei $(CH_3)_2N$-Gruppen) absorbiert bei λ max. 620 mμ, das Diphenylamingrün (zwei C_6H_5-NH-Gruppen) zeigt λ max. 633 mμ. Beim Farbsalz mit zwei CH_3S-Gruppen aber liegt das Maximum nur bei 594 mμ. Wohl hat die zweite CH_3S-Gruppe eine Verschiebung des Maximums um 47 mμ nach längeren Wellen bewirkt, doch bleibt das Maximum gegenüber dem-

jenigen des Malachitgrüns um 26 mμ und gegenüber demjenigen des Diphenylamingrüns um 39 mμ zurück.

In den subjektiven Farbtönen der Lösungen kommen die Unterschiede nicht so klar zum Ausdruck; es handelt sich in allen drei Fällen um Blaugrüntöne, deren Nuancen sich nicht sehr stark unterscheiden. An dieser Stelle darf nochmals darauf hingewiesen werden, wie vorsichtig man sein muß bei Rückschlüssen von der subjektiven Farbe auf die Lage des Maximums.

War die bathochrome Wirkung einer Methylmercapto-Gruppe derjenigen einer Phenylamino-Gruppe erheblich überlegen, so liegt die bathochrome Wirkung zweier Methylmercapto-Gruppen (λ max. 594 mμ) zwischen derjenigen von zwei Amino-Gruppen (λ max. 578 mμ) und zweier Dimethylamino-Gruppen (λ max. 620 mμ).

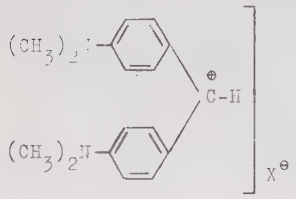
Der log ε-Wert von 4.98 der Dimethylmercapto-Verbindung ist beachtlich hoch gegenüber 4.66 beim Malachitgrün und 4.76 beim Diphenylamingrün.

Bei der Einführung der dritten Methylmercapto-Gruppe ist, wie in den anderen Reihen, wiederum ein hypsochromer Effekt zu beobachten; dieser ist aber auffallend gering. Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, erreicht der hypsochrome Effekt des dritten Auxochroms in der H_2N-Reihe den Wert von -32 mμ, in der $(CH_3)_2N$-Reihe denjenigen von -30 mμ und in der C_6H_5-NH-Reihe denjenigen von -35 mμ. In der CH_3S-Reihe aber beträgt er nur -6 mμ. Er bleibt also noch hinter der hypsochromen Wirkung der dritten Methoxy-Gruppe (-15 mμ) sehr merklich zurück.

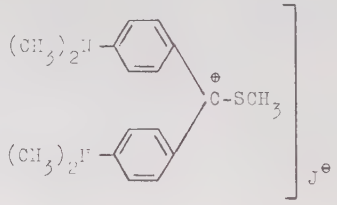
Es wurde weiter oben gezeigt, daß die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms mit dem basizitätsverstärkenden Charakter zunimmt, wobei freilich keine genaue Parallelität zu bestehen braucht. Demnach muß der Schluß gezogen werden, daß die Methylmercapto-Gruppe noch weniger basizitätsverstärkend wirkt als die Methoxy-Gruppe, das heißt, daß sie ihre unbesetzten Elektronen dem Resonanzsystem in noch geringerem Maße zur Verfügung stellt als die Methoxy-Gruppe. Wir werde weiter unten bei der Besprechung der Hydrolysenbeständigkeit auf diesen Punkt nochmals zurückkommen.

Hinsichtlich der hyperchromen Wirkung von drei Methylmercapto-Gruppen können wir feststellen, daß sie derjenigen der klassischen Auxochrome in großen Zügen entspricht. Die Werte von log ε schwanken nur zwischen 4.90 und 5.00.

Mit der Tatsache, daß die dritte Methylmercapto-Gruppe nur einen verhältnismäßig geringen hypsochromen Effekt hervorbringt, steht in Übereinstimmung der Befund, daß die CH_3S-Gruppe in unmittelbarer Verknüpfung mit dem Carbenium-Chromophor die "Inversion der Auxochrome" nur in geringem Maße zeigt. Das Maximum des Michler'schen Hydrolblaus liegt bei 607.5 mμ in Eisessiglösung (9). Beim p.p'-Tetramethyl-diamino-diphenyl-methylmercapto-carbenium-jodid ist das Maximum nur nach 591 mμ zurückgegangen.

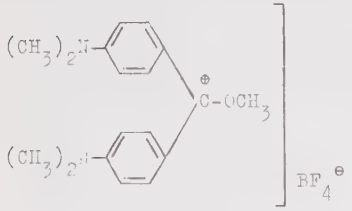


blau, λ max. 607.5 mμ

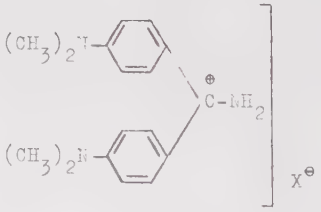


blau, λ max. 591 mμ

Über die Darstellung dieses Farbsalzes und die Ausmessung des Spektrums haben wir an anderer Stelle dieser Arbeit schon berichtet. Vergleichen wir mit der invertierenden Wirkung der Methoxy- und Amino-Gruppe, so wird uns bewußt, wie gering die invertierende Wirkung der CH_3S-Gruppe ist:



rot



Auramin, gelb, λ max. 433 mμ

Das Tetramethyl-diamino-diphenyl-methoxy-carbenium-borfluorat wurde von H. Meerwein* dargestellt durch Einwirkung von tertiärem Oxoniumsalz auf Michlers Keton. Da Meerweins Zielsetzung in anderer Richtung lag, wurde das Spektrum seinerzeit leider nicht ausgemessen. Der roten,

*Privatmitteilung

subjektiven Farbe entsprechend muß eine Bande im Grüngebiet vorhanden sein. Auf jeden Fall ist der Farbrückgang von blau nach rot sehr erheblich.

Noch wesentlich stärker hypsochrom wirkt, ihrem stärker basischen Charakter entsprechend, die Amino-Gruppe. Das Maximum ist von 607.5 mμ nach 433 mμ, also um rund 175 mμ zurückgegangen.

Nachdem nun eindeutig feststeht, daß die Methylmercapto-Gruppe bei Einführung in das Triphenylcarbeniumion in p-Stellung sehr stark bathochrom wirkt, wenden wir uns der wichtigen Frage zu, wie es um die basizitätsverstärkende Wirkung dieser Gruppe bestellt ist.

Hierzu hat K. Brand und Mitarbeiter (1) schon wichtige Vorarbeit geleistet. Es sei hier ein Überblick über ihre Beobachtungen gegeben.

Brand benutzte zur Ermittlung des Einflusses der Methylmercapto-Gruppe auf die Hydrolysenbeständigkeit die bekannte Methode von A. Baeyer, V. Villiger (15), auf welche schon in unserer Problemstellung hingewiesen wurde (Seite 13). Die Autoren waren bekanntlich bei der Untersuchung der Hydrolysenbeständigkeit der Säureadditionsprodukte an Methoxy-dibenzal-acetone und der Farbsalze aus Methoxy-triphenyl-carbinolen zu ihrem berühmten "Potenzgesetz" gelangt. Dieses besagt, daß die Zunahme der Hydrolysenbeständigkeit mit steigender Zahl der Methoxy-Gruppen nicht additiv, sondern mit der Potenz der Zahl der Methoxy-Gruppen zunimmt. Setzt man die Anzahl Milliliter 75 prozentigen Alkohols, die Entfärbung einer Lösung von Triphenyl-carbinol in Eisessig-Schwefelsäure unter den von den Autoren gewählten Bedingungen bewirken, gleich 1, so werden zur Entfärbung der Lösung des p-Monomethoxy-tripheryl-carbinols die 6.3-fache, beim p.p'-Dimethoxy-triphenyl-carbinol die 34.0-fache und beim p.p'.p"-Trimethoxy-Körper die 266.0-fache Menge Alkohol benötigt. Die nach dem Potenzgesetz berechneten Werte für die Beständigkeit verhalten sich wie 1 : 6.5 (6.3) : 42.2 : 275. Baeyer und Villiger sind selbst der Ansicht, daß diese Zahlen nur "als grobe Annäherungen" gelten können, da der Endpunkt der Reaktion schwer genau zu beobachten ist.

Brand hat nun die Versuche von Baeyer und Villiger überprüft und kommt dabei zu abweichenden Zahlen; er findet nämlich für die Basizitäten, das heißt zur Entfärbung der halochromen Lösungen obiger Substanzen die 6.0-fache, 32.0-fache und 160.0-fache Menge Alkohol. Vorausgesetzt, daß 6.0 zutreffend ist, müßten nach dem Potenzgesetz

die Verhältniswerte der Hydrolysenbeständigkeit 1 : 6 : 36 : 216 lauten. Er schlägt daher folgende Abänderung vor:

Triphenyl-carbeniumsalz		= 1
p-Monomethoxy-triphenyl-carbeniumsalz	(1 + n)	= 6
p.p'-Dimethoxy-triphenyl-carbeniumsalz	(1 + n) 5	= 30
p.p'.p"-Trimethoxy-triphenyl-carbeniumsalz	(1 + n) 5^2	= 150

Es ist, im Hinblick auf die offensichtlich große Ungenauigkeit dieser Methode, verfrüht nach einem mathematischen Ausdruck zu suchen. Dabei unterliegt es aber keinem Zweifel, daß hier die Zunahme der Hydrolysenbeständigkeit mit steigender Zahl der Methoxy-Gruppen nicht additiv zunimmt, sondern außerordentlich viel rascher.

Brand hat in gleicher Weise die Hydrolysenbeständigkeit der Salze aus Triphenylcarbinol mit p-ständigen Methylmercapto-Auxochromen untersucht. Als Basizitätszahlen findet er - das unsubstituierte Triphenyl-carbeniumsalz war wiederum gleich 1 gesetzt - für das Farbsalz aus p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol die 5.0-fache, für das p.p'-disubstituierte Salz die 9.6-fache und für den p.p'.p"-Trimethylmercapto-Körper die 20.8-fache Menge an verbrauchtem Alkohol. Nach dem Potenzgesetz sollten die Verhältniszahlen 1 : 5 : 25 : 125 lauten. Brand glaubt nun für die Methylmercapto-Gruppe den mathematischen Ausdruck abändern zu müssen nach:

Triphenyl-carbeniumsalz		= 1
p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz	(1 + n)	= 5
p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz	(1 + n) 2	= 10
p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz	(1 + n) 2^2	= 20

Ob diese Formel zutreffend ist, müssen wir dahingestellt sein lassen. Auf jeden Fall tritt ein höchst bemerkenswertes Phänomen in Erscheinung: Die Methylmercapto-Gruppe wirkt weit weniger basizitätsverstärkend als die Methoxy-Gruppe, dabei aber ganz wesentlich stärker bathochrom.

Wir haben, unter genauer Einhaltung der von Baeyer und Villiger angegebenen Vorschrift, die Hydrolysenbeständigkeit des Farbsalzes aus p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol in Eisessig-Schwefel-

säure erneut geprüft. Die von uns erhaltene Zahl für die Basizität (13.0) weicht zwar von derjenigen Brands (9.6) ab, liegt aber zweifelsfrei ganz erheblich unter den Werten für p.p'-Dimethoxy-triphenylcarbeniumsalz (32.0 bzw. 34.0).

Es ist somit einwandfrei festgestellt, daß die unbesetzten Elektronen der Methylmercapto-Gruppe an der Resonanz in geringerem Maße teilnehmen als diejenigen der Methoxy-Gruppe. Da aber die CH_3S-Gruppe wesentlich stärker bathochrom wirkt, muß eine zusätzliche, nicht auf der üblichen Resonanz beruhende, farbvertiefende Ursache vorhanden sein. Ein Deutungsversuch soll weiter unten zur Diskussion gestellt werden.

Wir wollen nunmehr untersuchen, ob und in welchem Maße das Maximum des p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorats vom errechneten Mittelwert abweicht. Die beiden Muttersubstanzen sind das Triphenyl-carbenium-perchlorat (λ max. 432 mμ) und das p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat (λ max. 594 mμ). Der errechnete Mittelwert ist somit 514 mμ. Das Maximum des Monoproduktes liegt aber bei 547 mμ, womit sich eine sehr große positive Abweichung von +33 mμ ergibt. Dies ist außerordentlich überraschend.

Bei den Farbsalzen mit den Auxochromen $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NH-C_6H_5$ und $-O^{\ominus}$ hatten wir, in bester Übereinstimmung mit den Gedankengängen Brookers, negative Abweichungen festgestellt. Lediglich beim p-Monomethoxy-triphenyl-carbeniumsalz hatten wir eine schwache positive Abweichung von +8 mμ ermittelt. Eine Erklärung für diese positive Abweichung vermögen wir einstweilen noch nicht zu geben.

Triphenylcarbinole mit den Auxochromen $-O-C_6H_5$, $-S-C_6H_5$ und $-Se-C_6H_5$ in p-Stellung.

Der soeben festgestellte, merkwürdige Befund veranlaßte uns die von W. Dilthey und F. Harenberg (32) beschriebenen p-Phenoxy-, p-Phenthio- und p-Phenseleno-triphenyl-carbeniumsalze in unsere Betrachtung einzubeziehen. Wir stellen zunächst die von den genannten Autoren angegebenen Absorptionsmaxima zusammen:

Tabelle 17

A =	$A\text{-}C_6H_4\text{-}C(C_6H_5)(C_6H_5)^{\oplus}\ X^{\ominus}$		$A\text{-}C_6H_4\text{-}C(A\text{-}C_6H_4)(C_6H_5)^{\oplus}\ X^{\ominus}$		$(A\text{-}C_6H_4)_2\text{-}C(A\text{-}C_6H_4)^{\oplus}\ X^{\ominus}$
$-O-C_6H_5$	477 mμ gelborange	+ 23 mμ →	500 mμ orangerot	- 17 mμ →	483 mμ rotorange
$-S-C_6H_5$	542 mμ violett	+ 53 mμ →	595 mμ blaugrün	- 19 mμ →	576 mμ blau
$-Se-C_6H_5$	571 mμ violettblau	+ 53 mμ →	624 mμ blaugrün	- 17 mμ →	607 mμ blau

Es fällt sofort auf, daß die Phenthio- und Phenseleno-Gruppe ganz wesentlich stärker farbvertiefend wirken als die Phenoxy-Gruppe; am stärksten wirksam ist die Phenseleno-Gruppe.

Über die Hydrolysenbeständigkeit konnten die Autoren keine genauen Angaben machen. Dilthey hebt aber hervor, daß die Farbsalze mit der Phenoxy-Gruppe hydrolysenempfindlicher sind als diejenigen mit Methoxy-Gruppen. Immerhin konnte das p.p'-Diphenoxy- und das p.p'.p"-Triphenoxy-triphenyl-carbenium-perchlorat in analysenreiner Form gefaßt werden. Ähnlich wie bei den Phenoxy-Vertretern gelang es nur die Farbsalze des Diphenthio- und Triphenthio-carbinols analysenrein zu isolieren, während das Monophenthio-triphenyl-carbenium-perchlorat nur in essigsaurer Lösung beobachtet werden konnte. Diese drei Verbindungen waren aber noch hydrolysenempfindlicher als die entsprechenden Phenoxy-Salze. Die Phenseleno-Farbsalze schließlich waren derartig empfindlich, daß sie schon durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt wurden.

So zeigen denn die Phenthio- und Phenseleno-Gruppen ein analoges Verhalten wie die Methylmercapto-Gruppe. Ihre basizitätsverstärkende Wirkung ist sehr gering, die bathochrome Wirkung aber außerordentlich groß.

Betrachten wir zunächst die Wirkung des dritten Auxochroms. Wie aus Tabelle 17 hervorgeht, ruft die dritte Phenoxy-Gruppe einen hypsochro-

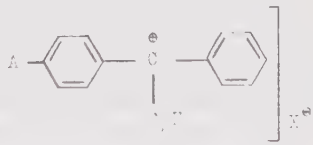
men Effekt von -17 mμ, die dritte Phenthio-Gruppe einen solchen von -19 mμ und die dritte Phenseleno-Gruppe denjenigen von -17 mμ hervor. Der Effekt bleibt also hinter dem der Amino-Gruppe und ihrer Substitutionsprodukte (-30 mμ bis -35 mμ) zurück (vergl. Tabelle 15). Er entspricht in etwa der dritten Methoxy-Gruppe (-15 mμ) und ist etwas stärker als die Wirkung der dritten Methylmercapto-Gruppe (-8 mμ), wie aus Tabelle 16 ersichtlich ist. Bei den nicht ganz geringen Fehlergrenzen der Messungen von Dilthey und Harenberg - sie arbeiteten nach der visuellen Methode am Zeiss'schen Gitterspektroskop - hat es keinen Sinn die Zahlenangaben als absolut zu werten, doch sind die Angaben größenordnungsmäßig fraglos richtig.

Es interessiert uns nun die Frage, ob bei den Farbsalzen mit diesen drei Auxochromen, die sehr stark bathochrom aber nur wenig basizitätsverstärkend wirken, wiederum positive Abweichungen vom Mittelwert vorkommen, wie wir dies schon bei der Methoxy-Gruppe und besonders bei der Methylmercapto-Gruppe feststellten.

Wir berechnen wiederum die Mittelwerte für die Farbsalze mit einem p-ständigen Auxochrom aus dem Maximum des unsubstituierten Triphenylcarbeniumsalzes (λ max. 432 mμ) und denjenigen der Farbsalze mit zwei p-ständigen Auxochromen, die in Tabelle 17 angeführt sind. Das Ergebnis paßt ausgezeichnet zu den Erfahrungen bei der CH_3O- und CH_3S-Gruppe.

Tabelle 1

Abweichungen vom Mittelwert bei:



A =	λ max. gemessen	λ max. berechnet	λ max. gem. - λ max. ber.
$-O-C_6H_5$	477 mμ	466 mμ	+ 11 mμ
$-S-C_6H_5$	542 mμ	514 mμ	+ 28 mμ
$-Se-C_6H_5$	571 mμ	537 mμ	+ 34 mμ

In allen drei Fällen treffen wir positive Abweichungen an. Der bei der Phenoxy-Gruppe festgestellte Wert von +11 mμ liegt in der gleichen Größenordnung wie derjenige der Methoxy-Gruppe mit +8 mμ. Der Wert bei der Phenthio-Gruppe von +28 mμ liegt ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie der Wert bei der Methylmercapto-Gruppe von +33 mμ. Überragend groß ist die positive Abweichung bei der Phenseleno-Gruppe mit +43 mμ.

Daß die Monosubstitutionsprodukte zu langwellig absorbieren, kommt ebenfalls darin zum Ausdruck, daß die bathochrome Wirkung des ersten Auxochroms größer ist als diejenige des zweiten.

Tabelle 19

A =	$\left[(C_6H_5)_2C^{\oplus}C_6H_5\right]X^{\ominus}$		$\left[(A\text{-}C_6H_4)(C_6H_5)C^{\oplus}C_6H_5\right]X^{\ominus}$		$\left[(A\text{-}C_6H_4)_2C^{\oplus}C_6H_5\right]X^{\ominus}$
-O-C_6H_5	432 mμ	+ 45 mμ →	477 mμ	+ 23 mμ →	500 mμ
-S-C_6H_5	432 mμ	+ 110 mμ →	542 mμ	+ 53 mμ →	595 mμ
-Se-C_6H_5	432 mμ	+ 139 mμ →	571 mμ	+ 53 mμ →	624 mμ

Bei den Farbsalzen mit dem Oxeniat-Auxochrom, mit der Amino-, Dimethylamino- und Phenylamino-Gruppe, die in Übereinstimmung mit der Brooker'schen Regel negative Abweichungen vom Mittelwert ergaben, waren die Verhältnisse umgekehrt (Tabelle 14).

Zusammenfassend muß also festgestellt werden, daß in schwachem Maße bei der Methoxy-Gruppe, in starkem Maße aber bei der Methylmercapto-, der Phenoxy-, der Phenthio- und der Phenseleno-Gruppe - außer dem farbvertiefenden Effekt durch Anteiligwerden eines unbesetzten Elektronenpaares am Resonanzsystem - noch eine zusätzliche, bisher übersehene, farbvertiefende Ursache wirksam ist, deren Natur es noch zu ergründen gilt.

Es stellt sich die sehr wichtige Frage, ob nicht auch bei den anderen klassischen Auxochromen, wo keine positiven Abweichungen ermittelt wurden, dieser zusätzliche Effekt mitspricht, wenn auch wahrscheinlich in geringerem Maße. Solange keine genauen Basizitätsmessungen vorliegen, kann darüber nichts sicheres ausgesagt werden. Mit Nachdruck hervorgehoben sei aber, daß dieses bisher übersehene Problem von allergrößter Bedeutung ist für die Erforschung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe.

Triphenylcarbinole mit Auxochromen in o-Stellung.

Gehen wir nun über zu der Besprechung der o-substituierten Triphenyl-carbeniumsalze. Leider sind hier die Vergleichsmöglichkeiten nur gering.

Über die Absorptionsverhältnisse der Farbsalze mit o-ständigen Dimethylamino-Gruppen kann leider nichts ausgesagt werden, da dieselben bisher nicht einmal in Lösung beobachtet worden sind. Zwar hatte A. Baeyer (33) die drei Carbinole dargestellt, mußte aber feststellen, daß in Salzsäure farblose Lösungen entstehen. Daraus muß geschlossen werden, daß die Dimethylamino-Gruppen protoniert werden, ohne daß am zentralen C-Atom Salzbildung eintritt. Lediglich beim o-Monodimethylamino-triphenyl-carbinol beobachtete er eine kurzlebige Blauviolettfärbung, die alsbald nach farblos umschlug (7).

Nach Literaturangaben (3) ist die farblose Lösung in alkoholischer Salzsäure quantitativ ausgemessen worden. Es wurden vier nahe beieinanderliegende Maxima im Bereich zwischen 252 mμ bis 270 mμ festgestellt. Für unsere Betrachtungen sind diese Angaben, die sich auf das Ammoniumsalz beziehen, gegenstandslos. K. Brand hat in seiner Publikation (1) auf diese Untersuchungen von A. Baeyer hingewiesen.

Von den Triphenyl-carbinolen mit o-ständiger Amino-Gruppe ist das Trisubstitutionsprodukt (33) und das Monosubstitutionsprodukt (7) dargestellt worden. Diese Substanzen verhalten sich genau wie die Dimethylamino-Verbindungen. Das Triamino-Derivat löst sich in Salzsäure farblos; beim Monoamino-Körper tritt beim Lösen in Salzsäure im ersten Augenblick Blaufärbung ein, die rasch verschwindet.

Brand (1) hatte versucht die Maxima der Farbsalze mit o-ständigen Methylmercapto- und Äthylmercapto-Gruppen zu erfassen. Er konnte mit seinem "König-Martens"-Spektrophotometer aber lediglich feststellen,

daß im Rotgebiet in allen sechs Fällen eine Bande aufsteigt, deren Maximum aber außerhalb des Meßbereiches lag.

Wir haben nunmehr diese Lücke schließen und die Farbsalze aus den o-Methylmercapto-triphenyl-carbinolen quantitativ ausmessen können.

Etwas mehr Erfolg hatte Brand (1) beim Ausmessen der Triphenylcarbeniumsalze mit o-ständigen Methoxy-Gruppen. Für das Maximum des Monomethoxy-Farbsalzes gibt er 550 mμ an. Beim Dimethoxy-Derivat findet er zwei Maxima bei 577 mμ und 495 mμ und beim Trimethoxy-Farbsalz stellt er im sichtbaren Gebiet eine einzige, stark entwickelte Bande fest, deren Maximum bei rund 540 mμ liegt.

Da aus apparativen Gründen die Ergebnisse Brands naturnotwendig mit einer gewissen Unsicherheit behaftet waren, hat G. Pissiotas (4) im Rahmen seiner Untersuchungen über den "Verteilungssatz der Auxochrome" die drei Farbsalze erneut ausgemessen. So stehen uns also Werte für die Methoxy- und Methylmercapto-Reihe zur Verfügung.

In der folgenden Zusammenstellung sind die langwelligen Maxima mit den zugehörigen Werten von log ε und die Lösungsfarben angegeben.

Tabelle 20

ortho-	λ max. (log ε)	Halochromie	Lösungsmittel
mono-OCH_3	555 mμ (3.51)	kirschrot	Eisessig/$HClO_4$
di-OCH_3	590 mμ (3.88)	blauviolett	Eisessig/$HClO_4$
tri-OCH_3	540 mμ (4.11) (610 mμ)	blauviolett	Eisessig/$HClO_4$
mono-SCH_3	681 mμ (3.40)	gelbgrün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1
di-SCH_3	645 mμ (3.15)	grün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1
tri-SCH_3	717 mμ (3.75)	grün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1

Wir wollen den Verlauf der Kurven an dieser Stelle nur in knapper Form charakterisieren. Eine detaillierte Besprechung mit anschließenden Deutungsversuchen erscheint uns noch verfrüht. Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit sind die kürzerwelligen Maxima und Minima aufgeführt.

Zunächst stellen wir fest, daß sowohl in der o-Methoxy- wie in der o-Methylmercapto-Reihe die langwelligen Maxima bei erheblich längeren Wellen liegen als in den analogen p-Reihen. Die langwellige Bande des o.o'.o"-Trimethoxy-triphenyl-carbenium-perchlorats zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 540 mμ; die Bande fällt aber nach längeren Wellen langsamer ab als sie vom kurzwelligen Bereich her ansteigt. Sie zeigt eine schwache Schulter bei ca. 610 mμ. Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß es sich um die Superposition zweier Banden handelt, und daß sich das Maximum der längerwelligen in der angegebenen Schulter auswirkt. Aber selbst wenn man 540 mμ gelten lassen wollte, wäre gegenüber dem isomeren Farbsalz mit p-ständigen Methoxy-Gruppen ein bathochromer Effekt von 54 mμ vorhanden.

Was bei den langwelligen Banden der o-Methoxy- und o-Methylmercapto-Verbindungen weiter auffällt, ist ihre große Breite und ihre niedrigen Werte für log ε. Dies gilt ganz besonders für die Methylmercapto-Verbindungen. Die isomeren p-Farbsalze haben wesentlich schmalere und steilere Banden mit höheren log ε-Werten.

Die Kurven der Farbsalze mit zwei p-ständigen Auxochromen zeigten übereinstimmend das für Malachitgrün typische Bild. Im sichtbaren Gebiet befinden sich zwei Banden, wobei die längerwellige stärker ausgeprägt ist als die kurzwellige. Beim o.o'-Dimethoxy- und o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat beobachten wir aber das Umgekehrte: Die langwellige Bande ist schwächer ausgebildet als die nachfolgende kürzerwellige.

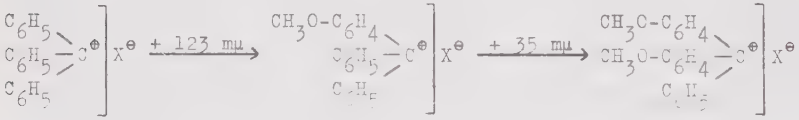
Beim Übergang vom o.o'-Dimethylmercapto- zum o.o'.o"-Trimethylmercapto-Farbsalz stellen wir eine Verschiebung des Maximums von 645 mμ nach 717 mμ fest. Zu berücksichtigen ist freilich, daß die Bande des Dimethylmercapto-Farbsalzes nach längeren Wellen langsamer absinkt. Es ist also möglich, daß auch hier eine Superposition zweier Banden vorliegt, doch ist eine Schulter nirgends zu erkennen. Das Maximum bei 645 mμ fällt völlig aus dem Rahmen der bisherigen Erfahrungen. Ist es doch gegenüber dem Maximum des o-Monomethylmercapto-

Salzes um 36 mμ nach kürzeren Wellen verschoben. Dieser Befund macht uns ebenfalls geneigt anzunehmen, daß sich im schleppend langsam absinkenden Ast der Bande eine zweite, längerwellige verbirgt. Die Bande ist bei 850 mμ noch nicht abgeklungen.

In der o-Reihe ist also ein hypsochromer Effekt durch das dritte Auxochrom nicht festzustellen. In der o-Methoxy-Reihe wäre eine sehr starke hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms (590 mμ gegenüber 540 mμ) vorhanden, wenn λ max. 540 mμ als maßgebend anzusehen ist. Ist jedoch die Schulter bei ca. 610 mμ entscheidend, dann wäre auch hier kein hypsochromer Effekt durch das dritte Auxochrom festzustellen.

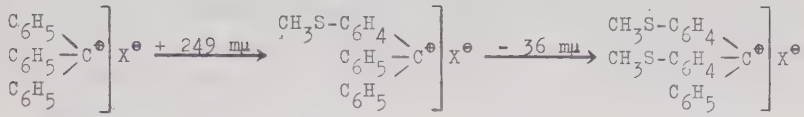
Wir heben lediglich nochmals das wesentlichste Ergebnis hervor: In den beiden untersuchten Farbsalzreihen wirken die Auxochrome in o-Stellung stärker bathochrom, aber weniger stark hyperchrom als in p-Stellung.

Zu einem geradezu verblüffenden Ergebnis gelangen wir bei der Berechnung des Mittelwertes für das o-Monomethoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat. Der berechnete Wert ist 511 mμ, der experimentell gefundene aber 555 mμ. Es ergibt sich somit eine positive Abweichung von +44 mμ; in der p-Reihe waren es nur +8 mμ gewesen. Diese positive Abweichung bewirkt, daß die bathochrome Wirkung der ersten Methoxy-Gruppe in o-Stellung bedeutend größer ist als die der zweiten.



Im Kurvenverlauf des o.o'-Dimethoxy-Farbsalzes findet sich keine Andeutung eines im absteigenden Ast der langwelligen Bande versteckten Maximums. Wir müssen also den Wert 590 mμ akzeptieren und damit auch die ungewöhnlich starke positive Abweichung vom Mittelwert beim Monomethoxy-Farbsalz.

Falls beim o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat das Maximum 645 mμ maßgebend ist, ergibt sich ein geradezu groteskes Bild:



432 mμ 681 mμ 645 mμ

Ganz außerordentlich groß ist die bathochrome Wirkung der ersten Methylmercapto-Gruppe mit 249 mμ; in der p-Reihe betrug sie 115 mμ. Beim Übergang vom p-Monomethylmercapto- zum p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat war der bathochrome Effekt 47 mμ; er war also wesentlich geringer als beim ersten Schritt. Hier jedoch sinkt die Wirkung des zweiten o-ständigen Auxochroms aber so sehr unter diejenige des ersten herab, daß der Wert sogar negativ wird. Demnach wird die positive Abweichung vom errechneten Mittelwert beim Monomethylmercapto-Farbsalz entsprechend hoch. Der berechnete Wert ist 539 mμ, gemessen wurde aber 681 mμ, das heißt die positive Abweichung beträgt 142 mμ, ein Betrag der die größte, bisher beobachtete Abweichung um mehr als das Dreifache überragt (+44 mμ beim o-CH_3O-Farbsalz); die p-SCH_3-Verbindung zeigte eine positive Abweichung von +33 mμ.

Nun ist zu berücksichtigen - was nicht von der Hand gewiesen werden kann - daß sich beim o-disubstituierten Farbsalz im absteigenden Ast der Kurve ein sehr langwelliges Maximum verbirgt. Es müßte dann ein höherer Wert für das Maximum des Dimethylmercapto-Salzes in die Rechnung eingesetzt werden und damit würde die positive Abweichung entsprechend geringer. Nun ist es leicht auszurechnen, wie das Maximum liegen müßte, damit überhaupt keine positive Abweichung eintritt; nämlich bei 432 mμ plus 2 mal 249 mμ gleich 930 mμ. Dies ist dem Kurvenverlauf nach aber völlig ausgeschlossen. Selbst wenn die vermutete, sehr langwellige Bande vorhanden sein sollte, liegt ihr Maximum aber fraglos weit unter 930 mμ, das heißt es ist auf jeden Fall eine positive Abweichung vom Mittelwert vorhanden.

K. Brand (1) hat auch die Hydrolysenbeständigkeit der Farbsalze mit o-ständigen Methoxy- und Methylmercapto-Gruppen bestimmt. Wir beschränken uns auf die Betrachtung der Trisubstitutionsprodukte.

Drei p-ständige Methoxy-Gruppen hatten die Hydrolysenbeständigkeit, diejenige von Triphenyl-carbeniumsalz gleich 1 gesetzt, auf 160 erhöht. Drei o-ständige Methoxy-Gruppen bewirken aber nur den Effekt von rund 7. Für die Wirkung von drei p-ständigen CH_3S-Gruppen gibt Brand den Wert 20.8 an. Für diejenige von drei o-ständigen Methylmercapto-Gruppen findet er, je nach der angewandten Säure, Werte von 2.7 bis 4.8. Wenn auch, wie mehrfach betont, diese Zahlen mit recht großen Ungenauigkeiten behaftet sind, so ist doch bewiesen, daß die CH_3O- und die CH_3-S-Gruppen in o-Stellung die Hydrolysenbeständigkeit ganz erheblich weniger stabilisieren als in p-Stellung. Dies bedeutet: Die unbesetzten Elektronenpaare dieser Gruppen beteiligen sich von der o-Stellung aus weniger an der Mesomerie als von der p-Stellung aus. Dabei ist aber ihre bathochrome Wirkung wesentlich größer. Wiederum drängt sich der Schluß auf, daß bei diesen Auxochromen, außer der Farbvertiefung aufgrund des Einflusses auf die Mesomerieverhältnisse, noch eine zusätzlich bathochrom wirkende Ursache vorhanden sein muß.

Bevor wir auf einen Deutungsversuch eintreten, wenden wir uns erst den Farbsalzen mit m-ständigen Auxochromen zu.

Triphenylcarbinole mit den Auxochromen $-OCH_3$ und $-SCH_3$ in m-Stellung.

Bei den m-substituierten Triphenylcarbinolen stehen uns die drei Farbsalze mit CH_3O- und CH_3S-Gruppen als Auxochromen zur Verfügung. Diejenigen mit m-ständigen Methoxy-Gruppen sind an unserem Institut von G. Pissiotas (4) untersucht worden. Bei der Besprechung der Kurvenbilder beschränken wir uns an dieser Stelle auf den Vergleich der beiden längstwelligen Absorptionsbanden.

Das m-Monomethoxy-triphenyl-carbenium-perchlorat zeigt eine ziemlich steile Absorptionsbande mit λ max. 422 mμ (log ε 3.25). Nach längeren Wellen fällt die Kurve rasch ab, hat aber bei rund 466 mμ (log ε 2.74) einen Knick und sinkt dann weiter sehr langsam ab, wobei sich bei rund 490 mμ ein Maximum schwach andeutet. Es ist also der relativ starken Bande mit Maximum 422 mμ eine längerwellige, mit geringerer Intensität vorgelagert.

Beim m.m'-Dimethoxy-Farbsalz liegt das vorletzte Maximum bei 338 mμ (log ε 3.97). Die Kurve sinkt steil ab auf ein Minimum bei 415 mμ (log ε 3.12). Dann erhebt sich eine symmetrische Absorptionsbande mit dem Maximum 515 mμ (log ε 3.87).

Im Trimethoxy-Körper liegt das Maximum der vorletzten Bande bei 334 mμ (log ε 4.04). Das anschließende Minimum liegt bei 427 mμ (log ε 3.36). Wie beim Dimethoxy-Farbsalz schließt sich auch hier eine symmetrische Bande an, mit dem Maximum bei 516 mμ (log ε 4.04).

In der folgenden Zusammenstellung sind die m- und p-Verbindungen einander gegenübergestellt.

Tabelle 21

m - Reihe	λ max. (log ε)	Halochromie	Lösungsmittel
mono-OCH_3	~490 mμ (>2.74)	orangerot	Eisessig/$HClO_4$
di-OCH_3	515 mμ (3.87)	weinrot	Eisessig/$HClO_4$
tri-OCH_3	516 mμ (4.04)	weinrot	Eisessig/$HClO_4$
p - Reihe			
mono-OCH_3	[illegible]	orange	Eisessig/$HClO_4$
di-OCH_3	[illegible]	rotorange	Eisessig/$HClO_4$
tri-OCH_3	[illegible]	[illegible]	Eisessig/$HClO_4$

Aus diesem Vergleich geht hervor, daß die langwelligen Maxima in der m-Reihe bei längeren Wellen liegen als in der p-Reihe. Die Intensität der langwelligen Banden der m-Reihe ist allerdings erheblich geringer als in der p-Reihe.

Beim m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat beobachten wir, wie bei dem analogen Farbsalz der Methoxy-Reihe, eine steile Bande am violetten Spektralende mit λ max. 428 mμ (log ε 4.01). Die vorgelagerte, längstwellige Bande ist wiederum sehr flach und niedrig; das Maximum liegt bei 583 mμ (log ε 2.71). Zum Unterschied vom Monomethoxy-Körper, wo die beiden Banden ineinander übergehen, sind hier die beiden Banden durch ein deutliches Minimum bei 502 mμ (log ε 2.43) voneinander getrennt.

Ähnlich ist das Bild beim Farbsalz mit zwei m-Methylmercapto-Gruppen: Steile Bande am kurzwelligen Spektralende mit λ max. 426 mμ (log ε 4.41), λ min. bei 485 mμ (log ε 2.92) und die längstwellige Bande mit λ max. 566 mμ (log ε 3.50). Verglichen mit der kurzwelligen Bande ist die langwellige auch hier breit und flach ausgebildet, aber die Unterschiede sind geringer geworden. Bei der Monomethylmercapto-Verbindung war der Unterschied im log ε der beiden Maxima 1.3, hier ist er auf 0.9 zurückgegangen.

Das m.m'.m"-Trimethylmercapto-Farbsalz konnte nicht quantitativ ausgemessen werden. Das Carbinol löst sich in Eisessig-Perchlorsäure zunächst gelbgrün, doch schlägt die Farbe allmählich nach rot um. Wir haben vier Messungen durchgeführt; die zweite Messung 10 Minuten nach der ersten, die dritte nach 45 Minuten und die vierte nach 3.5 Stunden. Bei der ersten Messung wurde, wie beim Farbsalz mit einer und zwei m-Methylmercapto-Gruppen, am violetten Spektralende eine sehr steile Bande mit λ max. 424 mμ festgestellt. Bei etwa 470 mμ lag ein Minimum und dann stieg langsam eine niedere, außerordentlich flache, sehr breite Bande an, deren Maximum bei rund 590 mμ lag. Beim Stehenlassen der Lösung sank die langwellige Bande im Rotgebiet immer mehr ab; außerdem wurde die kürzerwellige Bande immer schwächer und verschwand schließlich völlig. Übrig blieb im sichtbaren Gebiet eine mäßig flache Bande mit λ max. 556 mμ. Welcher Prozess hier vor sich geht vermögen wir, wie bereits betont wurde, einstweilen noch nicht zu sagen. Für unsere halbquantitativen Vergleiche dürfen wir das Resultat der ersten Messung verwenden.

Wir stellen in der folgenden Tabelle die Farbsalze der m- und p-Methylmercapto-Reihe einander gegenüber:

Tabelle 22

m - Reihe	λ max. (log ε)	Halochromie	Lösungsmittel
mono-SCH_3	583 mμ (2.71)	gelbgrün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1
di-SCH_3	566 mμ (3.50)	gelbgrün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1
tri-SCH_3	~590 mμ (-)	gelbgrün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1
p - Reihe			
mono-SCH_3	547 mμ (4.71)	violettrot	Perchlorat in Eisessig/$HClO_4$ 1:1
di-SCH_3	594 mμ (4.98)	blaugrün	Eisessig/$HClO_4$ 1:1
tri-SCH_3	586 mμ (4.98)	blau	Perchlorat in Eisessig/$HClO_4$ 1:1

Das m-Monomethylmercapto-Farbsalz besitzt also ein Maximum, welches gegenüber demjenigen des p-Isomeren um 36 mμ nach längeren Wellen verschoben ist. Diesem beträchtlichen bathochromen Effekt steht ein erheblicher hypochromer Effekt gegenüber: log ε bei der p-Verbindung 4.71, bei der m-Verbindung 2.71.

Die Trimethylmercapto-Verbindung der m-Reihe hat ihr Maximum bei ca. 590 mμ, die analoge p-Verbindung bei 586 mμ. Da wir, infolge der Unbeständigkeit des m-Farbsalzes, keine Extinktionswerte angeben können, kann über die Größe des hypochromen Effektes nichts zuverlässiges ausgesagt werden; doch zeigt das Kurvenbild, daß fraglos ein solcher vorliegt.

Beim m.m'-Dimethylmercapto-Körper stellen wir überraschenderweise fest, daß die Einführung des zweiten Auxochroms einen hypsochromen Effekt von -17 mμ hervorgebracht hat. Dieses Farbsalz mit λ max. 566 mμ ist hinsichtlich der Bathochromie dem p-Isomeren mit λ max. 594 mμ unterlegen. Der auf den ersten Blick befremdend wirkende, hypsochrome Effekt der zweiten CH_3S-Gruppe steht jedoch nicht allein da. In der o-Reihe sind wir der gleichen Erscheinung begegnet und zwar in noch ausgeprägterem Maße: Monosubstitutionsprodukt λ max. 681 mμ, Disubstitutionsprodukt λ max. 645 mμ, hypsochromer Effekt somit -36 mμ. Auf diese eigenartige Erscheinung werden wir

weiter unten noch zurückkommen.

Beim Übergang vom Farbsalz mit zwei m-ständigen Methylmercapto-Gruppen zu demjenigen mit drei CH_3S-Gruppen in m-Stellung ergibt sich dagegen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 566 mμ nach 590 mμ. Der berühmte hypsochrome Effekt des dritten Auxochroms ist also auch hier nicht festzustellen, wie dies schon bei der entsprechenden o-Methylmercapto-Verbindung der Fall war und außerdem in der o- und m-Methoxy-Reihe aufgetreten ist.

Berechnen wir nun in der üblichen Weise den Mittelwert für das m-Monomethoxy-triphenyl-carbenium-perchlorat, so erhalten wir 432 mμ plus 515 mμ dividiert durch 2 gleich 474 mμ; experimentell gefunden wurde 490 mμ. Es liegt also eine positive Abweichung von +16 mμ vor. Dieser Wert kommt zwischen die positive Abweichung bei der entsprechenden p-Verbindung (+8 mμ) und diejenige bei der analogen o-Verbindung (+44 mμ) zu liegen.

Für das m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat errechnet sich der Mittelwert aus 432 mμ plus 566 mμ durch 2 gleich 499 mμ; gemessen wurde aber 583 mμ, so daß die positive Abweichung +84 mμ beträgt. Auch hier liegt der Wert der m-Verbindung zwischen demjenigen des p-Farbsalzes (+33 mμ) und der o-Verbindung (+142 mμ).

Die Hydrolysenempfindlichkeit des m.m'.m"-Trimethoxy-triphenyl-carbeniumsalzes hatten A. Baeyer, V. Villiger (15) mit 1.7 bestimmt. Die drei m-ständigen Methoxy-Gruppen haben also nur einen minimen Einfluß.

Abschließend haben wir nach der gleichen Methode auch die Hydrolysenempfindlichkeit des m.m'.m"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalzes gemessen und den Wert 0.7 gefunden.

Weder der von Baeyer und Villiger, noch der von uns gefundene Wert darf bei der geringen Genauigkeit der Methode allzu kritisch betrachtet werden. Es steht aber fest, daß die m-ständigen Methoxy- und Methylmercapto-Gruppen die Hydrolysenbeständigkeit nur in sehr geringem Maße beeinflussen. Trotzdem wirken sie sehr stark bathochrom, die m-ständigen Methoxy-Gruppen etwas stärker als die p-ständigen, die m-ständigen Methylmercapto-Gruppen in etwa in der gleichen Größenordnung wie die p-ständigen.

Versuch einer Deutung der Wirkungsweise der Methylmercapto-Gruppe.

Bevor wir eine Hypothese zur Deutung der Wirkungsweise der Methylmercapto-Gruppe formulieren, seien nochmals die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zusammengefaßt.

1. In Triphenyl-carbeniumsalzen wirken p-ständige CH_3S-Gruppen stärker bathochrom als p-ständige CH_3O-Gruppen aber wesentlich weniger basizitätsverstärkend als diese.

Auch in der o-Stellung wirkt der CH_3S-Substituent stärker bathochrom als der CH_3O-Substituent. Beide Auxochrome wirken in o-Stellung stärker bathochrom als in p-Stellung. Die Hydrolysenbeständigkeit der Farbsalze mit diesen Auxochromen in o-Stellung ist geringer als die der Farbsalze mit p-ständigen Auxochromen.

In m-Stellung zeigt die Methylmercapto-Gruppe ebenfalls stärkere bathochrome Effekte als die Methoxy-Gruppe. Der Einfluß der m-ständigen Auxochrome auf die Hydrolysenbeständigkeit ist minim. Die Absorptionsmaxima der Farbsalze der m-Reihe liegen bei kürzeren Wellen als bei denjenigen der o-Reihe, doch sind die bathochromen Effekte sehr beträchtlich. Die m-Methoxy-Farbsalze absorbieren bei längeren Wellen als die p-Methoxy-Farbsalze. Die Maxima der m-Methylmercapto-Farbsalze unterscheiden sich nicht sehr wesentlich von denjenigen der p-Reihe. Bei den Farbsalzen der beiden m-Reihen sind die log ε-Werte im Vergleich zu den Werten der o- und p-Reihe [illegible].

2. In den p-Reihen wirkt die dritte Methoxy- bzw. Methylmercapto-Gruppe hypsochrom, wenn auch schwächer als bei den Farbsalzen mit Amino-, Dimethylamino-, Phenylamino- und Oxeniat-Auxochromen.

In der Reihe der o- und m-Methoxy- und Methylmercapto-triphenyl-carbeniumsalze wirkt das dritte Auxochrom nicht hypsochrom, sondern bathochrom.

3. Beim Übergang vom o- und m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz zu den o.o'- und m.m'-Dimethylmercapto-Farbsalzen ist ein hypsochromer Effekt zu beobachten. Die Einführung des zweiten Auxochroms wirkt also nicht bathochrom.

4. Bei den Farbsalzen mit einer p-ständigen H_2N-, $(CH_3)_2N$-, C_6H_5-NH- und $O^{\ominus}$-Gruppe ergeben sich, in Übereinstimmung mit der Brooker'schen Mittelwertsregel, negative Abweichungen gegenüber dem, aus dem Maximum des unsubstituierten Triphenyl-carbeniumsalz und dem Maximum des p.p'-disubstituierten, errechneten Farbsalzes.

Im Gegensatz hierzu ergeben sich positive Abweichungen vom Mittelwert für die Farbsalze mit einer CH_3O- bzw. CH_3S-Gruppe in o-, m- und p-Stellung, sowie für die Auxochrome C_6H_5-O-, C_6H_5-S- und C_6H_5-Se- in der p-Reihe.

Aus den unter 1. zusammengefaßten Beobachtungen geht übereinstimmend hervor, daß alle Triphenyl-carbeniumsalze mit Methylmercapto-Gruppen in o-, m- oder p-Stellung bei längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden Farbstoffe mit Methoxy-Gruppen, dabei aber hydrolysenempfindlicher sind als diese.

Der basizitätsverstärkende Effekt der Methylmercapto-Gruppe, welcher sich aus dem mesomeren und dem induktiven Effekt zusammensetzt, ist also geringer als bei der Methoxy-Gruppe. Trotzdem ist der bathochrome Effekt wesentlich stärker.

Die Wirkung eines Substituenten hat man bisher zu erklären versucht durch das Zusammenwirken mesomerer, induktiver und sterischer Effekte. Sterische Effekte sind bei den Farbsalzen der p- und m-Reihe ausgeschlossen. Wir müssen also die Schlußfolgerung ziehen - dies wurde schon verschiedentlich weiter oben angedeutet - daß bei der Methylmercapto-Gruppe, außer der farbvertiefenden Wirkung durch Beteiligung der unbesetzten Elektronen am Resonanzsystem, noch eine andere farbvertiefende Ursache wirksam ist.

Obwohl formal bei den Farbsalzen mit den Auxochromen in o-Stellung zum zentralen, chromophoren C-Atom die Annäherung an ein o-chinoides System denkbar erscheint, beweist die stärkere Hydrolysenempfindlichkeit, daß das Anteiligwerden eines unbesetzten Elektronenpaares in geringerem Maße erfolgt als bei den Farbsalzen mit p-ständigen Auxochromen. Es ist durchaus möglich, daß diese Abschwächung der Resonanz, zum Teil wenigstens, auf sterische Hinderung zurückzuführen ist. Die viel Raum beanspruchenden CH_3O- und CH_3S-Gruppen verhindern die koplanare Einstellung und erschweren damit den Ausgleich der Elektronendichte. Da nun aber die o-ständigen Auxochrome trotzdem beträchtlich

stärker bathochrom wirken als die p-ständigen, tritt hier ganz offensichtlich in Erscheinung, daß außer der Farbvertiefung durch den mesomeren Effekt noch ein zusätzliches Moment die Farbe vertieft und zwar in ganz besonderem Maße.

Von einem m-ständigen Auxochrom aus kann ein mesomerer Effekt im klassischen Sinn nicht erfolgen, da m-chinoide Systeme nicht existieren. Diese Auffassung hat bekanntlich dazu geführt, daß die farbvertiefende Wirkung m-ständiger Auxochrome bis in die neueste Zeit als regelwidrig betrachtet und darum nicht genügend beachtet wurde. Man hat versucht die offensichtlich bathochrome Wirkung m-ständiger Auxochrome auf den induktiven Effekt zurückzuführen und hat auch mit Recht darauf hingewiesen, daß die niedrigen Extinktionswerte farbiger Substanzen mit m-ständigen Auxochromen auf das Fehlen des mesomeren Effektes im ursprünglichen Sinn zurückgeht. Der starke bathochrome Effekt m-ständiger Auxochrome, insbesondere derjenige der Methylmercapto-Gruppe, beweist aber wiederum, daß noch eine zusätzliche Farbursache am Werk sein muß.

Wir halten zunächst folgende Schlußfolgerung fest: Bei der Methylmercapto-Gruppe ist neben der farbvertiefenden Wirkung, die auf Mesomerie, Induktion und eventuell sterische Einflüsse zurückgeführt werden kann, noch ein weiteres, farbvertiefendes Moment, vorerst noch unbekannter Art, anzunehmen. Darüber hinaus werfen wir die Frage auf, ob nicht auch bei den anderen Auxochromen dieses unbekannte Moment mitwirkt, wenn auch in geringerem Maße als bei der Methylmercapto-Gruppe.

Wenden wir uns nunmehr den unter Punkt 2. zusammengefaßten Erscheinungen bezüglich der Wirkung des dritten Auxochroms zu.

Wir haben oben gesehen, daß in den Farbsalzen der p-Reihe das dritte Auxochrom stets einen hypsochromen Effekt hervorruft. Wir wollen diese Effekte in abnehmender Größe nochmals zusammenstellen.

Tabelle 23

Wirkung des dritten Auxochroms:

1.	$-NH-C_6H_5$	- 35 mμ	5.	$-S-C_6H_5$	- 19 mμ
2.	$-NH_2$	- 32 mμ	6.	$-Se-C_6H_5$	- 17 mμ
3.	$-O^{\ominus}$	- 31 mμ	7.	$-O-C_6H_5$	- 17 mμ
4.	$-N(CH_3)_2$	- 30 mμ	8.	$-OCH_3$	- 15 mμ
			9.	$-SCH_3$	- 8 mμ

Die angegebenen Zahlenwerte sind in Anbetracht der Fehlergrenzen der Messungen nur angenähert richtig. Es ist durchaus möglich, daß bei Durchführung exakter Messungen sich kleinere Umstellungen ergeben können. Deutlich tritt aber in Erscheinung, daß die klassischen Auxochrome (1. bis 4.) mit erheblich basizitätsverstärkender Wirkung, hypsochrome Effekte in der Größenordnung von -30 mμ hervorrufen; daß aber die wenig basizitätsverstärkenden Auxochrome (5. bis 9.) hypsochrome Effekte unter -20 mμ verursachen.

Bereits weiter oben wurde darauf hingewiesen, daß die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms in das Gebiet der "Inversion der Auxochrome" gehört. Im Ganzen genommen passen die hier beobachteten Effekte zu den bisherigen Erfahrungen. Freilich darf nicht gefolgert werden, daß die gemessenen Zahlenwerte direkt proportional sind zum mesomeren Effekt der einzelnen Auxochrome allein, sondern daß außerdem die bei den Auxochromen 5. bis 9. wirksame, zusätzliche farbvertiefende Wirkung vielleicht auch bei den Auxochromen 1. bis 4. - wenn auch in viel geringerem Maße - einen Einfluß ausübt. Sicher ist jedoch, daß dort wo der mesomere Effekt groß ist auch der hypsochrome Effekt ansteigt.

In den Reihen mit o- und m-ständigen Methoxy- und Methylmercapto-Gruppen ist ein hypsochromer Effekt nicht festzustellen. Aus der großen Hydrolysenempfindlichkeit der Farbsalze der o-Reihe wurde geschlossen, daß der mesomere Effekt hier nur gering ist und aus der noch größeren Hydrolysenempfindlichkeit der m-Reihe wurde gefolgert,

daß hier der induktive Effekt nur gering ist, und daß der starke, farbvertiefende Einfluß der Auxochrome in diesen Stellungen auf eine zusätzliche Farbursache zurückzuführen ist. Für diese zusätzliche Farbursache gilt also nicht die Regel, daß das dritte Auxochrom hypsochrom wirkt; es wirkt im Gegensatz dazu bathochrom, und zwar das dritte m-ständige $-OCH_3$ um +3 mμ, das dritte m-ständige $-SCH_3$ um ca. +24 mμ, das dritte o-ständige $-OCH_3$ um ca. +20 mμ, sowie das dritte o-ständige $-SCH_3$ um sogar +72 mμ. Am stärksten ist also die Wirkung der o-ständigen Auxochrome.

Bisher haben wir stets von einer zusätzlichen bathochromen Wirkung unbekannter Natur gesprochen. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen über den "Verteilungssatz der Auxochrome", die seit mehreren Jahren am Institut für Farbenchemie in Basel durchgeführt werden, kann - mit gebotenem Vorbehalt - eine Hypothese über diese zusätzliche farbvertiefende Ursache zur Diskussion gestellt werden.

Im Kapitel über die Problemstellung war dieser Verteilungssatz der Auxochrome schon kurz skizziert und am Beispiel der Farbsalze der Polymethoxy-triphenyl-carbinole erläutert worden. Die Gültigkeit des Verteilungssatzes ist von H. Arndt (34), K. Kokkinos (35), G. Pissiotas (4) und anderen auf dem Gebiet farbiger Verbindungen mit den Chromophoren $-NO_2$, $-N=N-$, $>C=O$, $>C=N-R$ und noch weiterer Farbstoffklassen überprüft worden. Die erwähnten Polymethoxy-triphenyl-carboniumsalze wurden von G. Pissiotas (4) bearbeitet.

Der Verteilungssatz, das heißt die Beziehung, daß bei Benzolderivaten mit Auxochromen in 2.4-, 3.4- und 2.5-Stellung zum Chromophor die Farbtiefe zunimmt vom 2.4- zum 3.4- und zum 2.5-Derivat, tritt - in großen Zügen wenigstens - umso deutlicher in Erscheinung, je größer der Elektronenmangel am Chromophor und je stärker wirksam das Auxochrom ist. Somit ist [illegible] Wirkung des Chromophors ab, so werden [illegible] immer geringer und bei sehr schwachen Chromophoren [illegible] verschwinden sie schließlich [illegible].

Messungen der Hydrolyse-Beständigkeit [illegible] seinerzeit an den Farbsalzen der Polymethoxy-triphenyl-carbinole durchgeführt und hier hatte sich in geradezu frappanter Weise ergeben (vergl. S.: 13, 14, 15 und 16), daß bei 2.4-Stellung der Methoxy-Gruppen, wo beide CH_3O-Gruppen in Konjugation zum Chromophor stehen,

die Hydrolysenbeständigkeit, das heißt der mesomere Effekt am größten, bei 2.5-Stellung aber am kleinsten ist, während umgekehrt die Farbtiefe bei o- und p-Derivaten am geringsten und bei den 2.5-Derivaten am stärksten ist.

Der einfacheren Übersicht halber seien die diesbezüglichen Werte hier wiederholt.

Tabelle 24

Methoxy-triphenyl-carbinol	Halochromie	λ max. (log ε)	Basizität
2.4-	rotorange	502 mμ (4.23)	57.6
2.5-	grün	680 mμ (2.98)	6
2.4, 2'.4'-	rotviolett	565 mμ (4.40)	1200
2.5, 2'.5'-	grün	725 mμ (3.70)	ca. 9
2.4, 2'.4', 2".4"-	violettrot	559 mμ (4.50)	∞
2.5, 2'.5', 2".5"-	grün	668 mμ (3.99)	ca. 11

Bei aller Ungenauigkeit der Meßwerte fällt auf, daß die Auxochrome in 2.5-Stellung nur einen geringen Einfluß auf die Hydrolysenbeständigkeit haben, aber das Absorptionsmaximum in ungewöhnlichem Maße nach längeren Wellen verschieben. Diese enorme farbvertiefende Wirkung kann also nur zu einem kleinen Bruchteil auf das Anteiligwerden unbesetzter Elektronenpaare und auf Induktion zurückgeführt werden. Wie bei der Methylmercapto-Gruppe und verwandten Auxochromen muß also auch hier eine zusätzliche Farbursache wirksam sein.

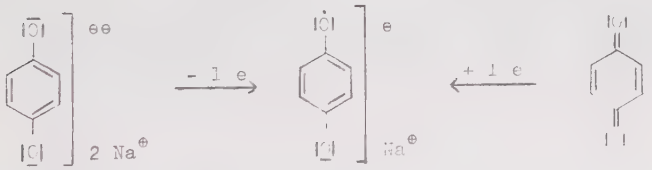
In seiner Abhandlung über den "Verteilungssatz der Auxochrome" hat R. Wizinger (36) einen Deutungsversuch vorgeschlagen mit folgenden Worten:

"Es erhebt sich nun die schwerwiegende Frage, ob sich beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis für die geschilderten Phänomene eine plausible Erklärung geben läßt. Wie bereits hervorgehoben wurde, reicht die Mesomerielehre, welche die Wirkungsweise zueinander in

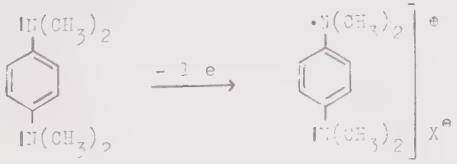
Konjugation stehender Auxochrome und Chromophore durchaus verständlich macht, in ihrer ursprünglichen Form für den Verteilungssatz nicht aus.

Nun gibt es außer der Elektronenpaarmesomerie noch andere Ursachen für das Auftreten von Farbe, nämlich die Einelektronenmesomerie in Radikalsalzen und die Donor-Akzeptor-Beziehungen in Molekülverbindungen wie den Chinhydronen, den Molekülverbindungen aromatischer Polynitrokörper und bei der von F. Kröhnke (37), (38), (39) untersuchten interionaren Mesomerie.

Mit aller gebotenen Vorsicht und Zurückhaltung sei nun ein Deutungsversuch in knapper Form zur Diskussion gestellt. In den Verbindungen mit zum Chromophor 2.5-ständigen Auxochromen stehen diese zueinander in p-Stellung wie im Hydrochinondimethyläther, dem Hydrochinon und den p-Phenylendiaminen. Die 3.4-ständigen befinden sich zueinander in o-Stellung wie bei Benzcatechinderivaten, o-Phenylendiaminen, dem Phenoxazin, Thiodiphenylamin, Dihydrophenazin, Thianthren u. a. m. .... Nun sind es gerade die Verbindungen mit p- oder o-ständigen Auxochromen, ... welche besonders befähigt sind, Radikalsalze und tieffarbige Molekülverbindungen zu liefern. Es sei nur an einige altbekannte Beispiele erinnert:

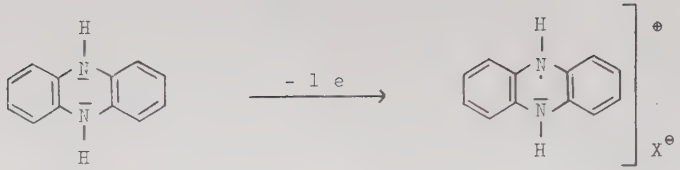


farblos tiefblau gel

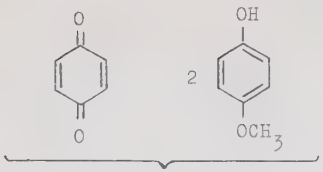


farblos tiefblau

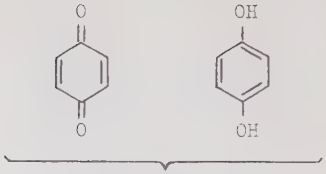
Farben der Kristalle



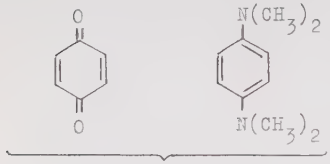
farblos grün



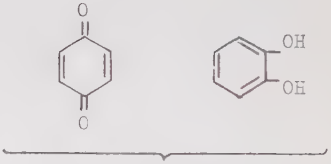
grünlich schwarz



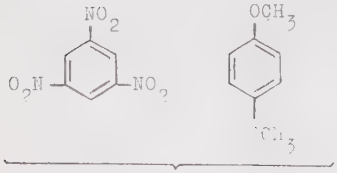
fast schwarz
grünglänzend



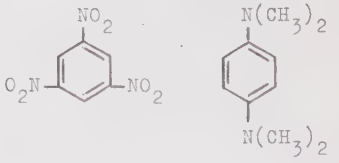
bronzeglänzend
rot



tiefrot
dunkelgrün glänzend



hellrot



schwarz

Farben der Kristalle

Die Radikalsalze absorbieren bei auffallend langen Wellen. .... Bei der Bildung eines Radikalsalzes springt ein Elektron vom Elektronendonor auf den Elektronenakzeptor über. Aber auch ohne daß es zur Elektronenübertragung kommt wie bei den noch nicht ionisierten Molekülverbindungen der angegebenen Art, treten beachtliche Farbeffekte auf. Hier wie auch bei der interionaren Mesomerie genügt es, daß sich ein polarisierbarer Elektronendonor in unmittelbarer Nachbarschaft eines polarisierbaren Elektronenakzeptors befindet. So ist schon eine Mischung von Anilin und Nitrobenzol rot. Im Gegensatz zu N-Methylchinoliniumchlorid und -perchlorat, die beide farblos sind, ist N-Methylchinoliniumjodid mit dem leicht polarisierbaren Jodion (Elektronendonor) in festem Zustand und in konzentrierter Lösung gelb (F. Kröhnke).

Kauffmanns Basizitätsbestimmungen an den Salzen der Polymethoxytriphenylcarbinole haben trotz ihrer Ungenauigkeit eindrücklich bewiesen, daß die Farbsalze mit dem Hydrochinondimethyläthersystem (2.5-Stellung) sehr hydrolysenempfindlich sind, daß also trotz der tiefen Farbe die unbesetzten Elektronen nur in geringem Umfang auf den Chromophor (Elektronenakzeptor) übertragen werden. So vermuten wir, daß im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes die gleiche Farbursache vorliegt wie bei den farbigen Molekülverbindungen und bei der interionaren Mesomerie. Bei den Molekülverbindungen und der interionaren Mesomerie besteht die Donor-Akzeptor-Beziehung zwischen zwei Partikeln, im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes aber würde diese Beziehung innerhalb ein und desselben Partikel erfolgen."

Wir vermuten nun, daß die durch elektromere und induktive Wirkung nicht erklärbare, zusätzliche farbvertiefende [illegible] der [illegible]capto-Gruppe und auch anderer Auxochrome, insbesondere die stark bathochrome Wirkung von Auxochrome[n] [illegible], ebenfalls auf eine solche Donator-Akzeptor-Beziehung (oder [illegible]) innerhalb der gleichen Partikel zurückzuführen ist. Der [illegible] des Auxochroms auf die Farbe würde sich nach dieser Auffassung [illegible] zusammensetzen aus dem elektromeren, induktiven und eventuell dem sterischen Effekt und außerdem aus dem Elektronen-Donator-Akzeptor-Effekt, das heißt der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Auxochroms. Nach dieser Auffassung würde die stark bathochrome Wirkung [illegible] Auxochrome verständlich erscheinen, weil das Auxochrom dann dem

Chromophor, das heißt dem Elektronen-Akzeptor besonders nahe steht.

Ins Bild paßt ferner, daß sehr häufig bei Verbindungen, bei denen man die tiefe Farbe auf die innere Donator-Akzeptor-Beziehung zurückführen kann, die langwelligen Absorptionsbanden oft sehr breit und niedrig sind. Gerade dies haben wir auch bei den von uns untersuchten o- und m-Methoxy- und Methylmercapto-Farbsalzen eindeutig festgestellt.

Unter Punkt 3. wurde angeführt, daß in der o- und m-Methylmercapto-Reihe die Einführung der zweiten CH_3S-Gruppe hypsochrom wirkt. Für dieses eigenartige Phänomen vermögen wir vorerst noch keine Erklärung zu geben. Eine Hypothese, die nur durch das Verhalten zweier Substanzen belegt würde, hätte auch lediglich eine geringe Beweiskraft. Es müssen erst weitere Verbindungsklassen mit m-ständigen Auxochromen von geringer elektromerer, aber stark bathochromer Wirkung untersucht werden.

Der soeben besprochene Deutungsversuch, wonach die auffallend stark bathochrome Wirkung der Methylmercapto-Gruppe in o-, m- und p-Stellung und der Methoxy-Gruppe in o- und m-Stellung auf eine innere Donator-Akzeptor-Beziehung zurückzuführen ist, scheint auch geeignet, die unter Punkt 4. erwähnten, positiven Abweichungen vom Mittelwert, verständlich zu machen.

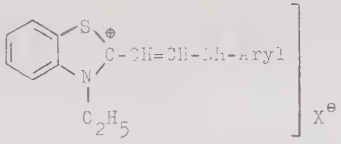
Wir vergegenwärtigen uns nochmals die beobachteten, positiven Abweichungen, nach zunehmender Größe geordnet.

Tabelle 25

p-Monomethoxy-triphenyl-carbeniumsalz	+ 8 mμ
p-Monophenoxy-triphenyl-carbeniumsalz	+ 11 mμ
m-Monomethoxy-triphenyl-carbeniumsalz	+ 16 mμ
p-Monophenthio-triphenyl-carbeniumsalz	+ 28 mμ
p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz	+ 33 mμ
p-Monophenseleno-triphenyl-carbeniumsalz	+ 43 mμ
o-Monomethoxy-triphenyl-carbeniumsalz	+ 44 mμ
m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz	+ 84 mμ
o-Monomethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz	+ 142 mμ

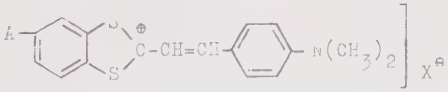
Auch hier können bei Wiederholung der Messungen mit präzis arbeitenden Spektrophotometern kleine Differenzen in den Zahlenwerten möglich sein. Jedoch dürfte sich das Bild auch dann nicht wesentlich ändern.

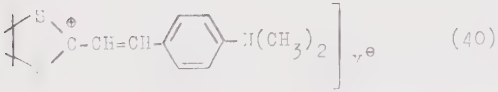
Wir wollen diese Reihe ergänzen durch einige unsymmetrische Cyanine, bei denen ebenfalls positive Abweichungen vom Mittelwert beobachtet worden sind. Die ersten Fälle von positiven Abweichungen bei unsymmetrischen Methinen haben 1956 J. Nyss, A. van Dormael (27) festgestellt bei Hemicyaninen des Typus:



Die positiven Abweichungen schwankten zwischen +8 mμ und +15 mμ, je nach der Natur des in der Aryl-Gruppe befindlichen Substituenten. Auch bei den analogen Oxazol-hemicyaninen wurden schwache positive Abweichungen festgestellt. Diese Effekte sind zwar gering, erregten aber seinerzeit beachtliches Aufsehen, weil erstmals die Brooker'sche Regel durchbrochen erschien.

Stärkere positive Abweichungen wurden dann etwas später bei Dithiylium- und Oxathiylium-cyaninen von R. Wizinger, L. Soder (29) und R. Wizinger, D. Dürr (40) gefunden. Wir wollen an dieser Stelle nicht ins Einzelne gehen, sondern nur die wichtigsten Beispiele formelmäßig betrachten:





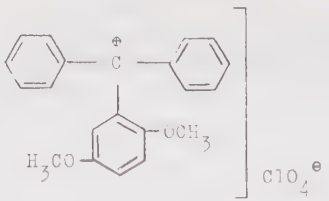
Am stärksten sind die positiven Abweichungen bei den Dithiylium-Farbstoffen, wo Werte bis +42 mμ gefunden wurden. In der Oxathiylium-Reihe wurde analog eine positive Abweichung von +22 mμ gefunden. Später sind auch bei einigen unsymmetrischen Pyrylo-cyaninen positive Abweichungen ermittelt worden.*

Was uns auffällt ist die Tatsache, daß diese Cyanine mit positiven Abweichungen, Ringsysteme enthalten, die in nächster Beziehung stehen zu den Auxochromen, die in dem Triphenyl-carbeniumion positive Abweichungen hervorrufen. Sie enthalten sämtlich in das Ringsystem eingebaut Alkoxy-, Alkylmercapto-, Phenoxy- und Phenthio-Gruppen.

So erscheint es zulässig anzunehmen, daß auch hier die positive Abweichung zurückzuführen ist auf die Farbvertiefung durch eine Donator-Akzeptor-Beziehung, die an diesen Gruppen besonders stark ausgeprägt ist. Demnach stehen diese positiven Abweichungen nicht im Widerspruch zu den Brooker'schen Ableitungen, sondern es kommt in allen diesen Fällen die zusätzliche, farbvertiefende Wirkung durch den Donator-Akzeptor-Effekt hinzu.

Für die Auffassung, daß beim Verteilungssatz der Auxochrome und bei den eben erwähnten Fällen von positiver Abweichung ein innerer Zusammenhang besteht, scheint uns noch folgendes Phänomen zu sprechen.

Errechnen wir aus dem Maximum des Triphenyl-carbenium-perchlorats (432 mμ) und demjenigen des 2.5, 2'.5'-Tetramethoxy-triphenyl-carbenium-perchlorats (λ max. 725 mμ) den Mittelwert für das 2.5-Dimethoxy-triphenyl-carbeniumsalz, so erhalten wir den Wert 579 mμ; in Wirklichkeit liegt aber das Maximum bei 680 mμ (4).



λ max. gem. 680 mμ; λ max. ber. 579 mμ

*Privatmitteilung von Prof. R. Wizinger.

Es liegt also eine äußerst kräftige, positive Abweichung von +101 mμ vor.

Nach alledem erscheint es uns dringend geboten, die Richtigkeit der hier entwickelten Gedankengänge, durch Ausdehnung der Untersuchungen auf möglichst zahlreiche Farbstoffklassen, zu überprüfen.

Experimenteller Teil

Wo die Natur nicht will,
ist alle Arbeit vergebens.

Lucius Annaeus Seneca

Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit dem
Schmelzpunktsbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli der Firma
W. Büchi, Glasapparatefabrik Flawil (CH)
bestimmt.

Die erforderlichen Analysen wurden freundlicherweise im
Mikroanalytischen Laboratorium der Ciba AG., Basel (CH)
und im
Mikroanalytischen Laboratorium der Sandoz AG., Basel (CH)
ausgeführt.

Alle qualitativen und quantitativen Messungen der Absorptionsspektren wurden mit dem
Lichtelektrischen Spektrophotometer Modell DK 2 der Firma
Beckmann Instruments Inc., Fullerton, California (USA)
vorgenommen.

Für die Untersuchung der Auxochromwirkung der Methylmercapto-Gruppe wurden die folgenden Verbindungen dargestellt und deren Gesamtabsorption ausgemessen:

I. p-Methylmercapto-benzonitril

Zunächst wurde p-Amino-thioanisol* unter Stickstoff im Vakuum bei Kp. 168°/30 mm reindestilliert. Die danach klare, gelbliche Flüssigkeit mußte unter Stickstoff im Dunkeln aufbewahrt werden, da sie sich sonst zersetzt, braun und ölig wird.

Entsprechend den Literaturangaben von K. Brand, O. Stallmann (16) wurden in einem Becherglas mit Rührer, unter äußerer Kühlung auf 0°- 5°, 40 g (0.29 Mol) frisch destilliertes p-Amino-thioanisol, 1500 ml Wasser und 100 g konz. Schwefelsäure vorgelegt. Portionenweise wurde eine Lösung von 22.5 g (0.33 Mol) Natriumnitrit in ca. 50 ml Wasser unter den Flüssigkeitsspiegel eingetropft, bis Geruch nach salpetriger Säure auftrat und Kaliumjodid-Stärkepapier durch Blaufärbung den Säureüberschuss anzeigte.

Zu einer Kalium-kupro-cyanid-Lösung hergestellt aus 48 g (0.54 Mol) Kupfer-I-cyanid und 90 g (1.38 Mol) Kaliumcyanid in etwa 300 ml heißem Wasser - die sich in einem Kolben befand, der auf 60°- 80° aufgeheizt wurde - wurde die kalte Diazoniumsulfat-Lösung langsam zutropfen gelassen. Nach zweistündiger Zugabe, wegen starker Schaumbildung (Blausäure und Stickstoff!) unter ständigem Rühren, wurde das Reaktionsgemisch mit 500 ml Salzsäure zersetzt.

Nachdem acht Tage lang mit Wasserdampf destilliert worden war, wobei sich das gelbe, klare Rohprodukt als öliges Destillat schon im Kühler verfestigte, wurde dieses mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das verbliebene dunkelbraune Öl kristallisierte in der Kälte zu feinen Nadeln. Das Rohprodukt wog etwa 30 g. Aus Methanol wurde es mehrmals umkristallisiert, wobei sich weiße Blättchen vom Fp. 61°- 62° ergaben.

*Bezogen bei: Ega-Chemie KG., Keppler & Reif, Steinheim a.A. (D) und Chemicals Procurement Laboratories Inc., New York (USA).

Das p-Methylmercapto-benzonitril ist leicht löslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in Wasser ist das Nitril unlöslich.
Ausbeute: 10.8 g = 25 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$4.48 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Nitrils in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
223 mμ (3.96)	245 mμ (3.16)
287 mμ (4.31)	

II. p-Methylmercapto-benzoesäure

Entsprechend der Vorschrift von K. Brand, O. Stallmann (16) wurden 8.5 g (0.06 Mol) p-Methylmercapto-benzonitril I. und 8.5 g festes Kaliumhydroxyd in 50 ml Alkohol mit 27 ml Wasser gelöst und bis zum Aufhören des Ammoniakgeruchs am Rückfluss gekocht. Nach 38 Stunden war die Verseifung beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit 100 ml Wasser versetzt, abfiltriert und mit konz. Salzsäure die p-Methylmercapto-benzoesäure als weißes, flockiges Pulver ausgefällt. Sie wurde dann aus Methanol umkristallisiert, wobei sich lange, farblose Nadeln vom Fp. 193°- 195° bildeten.
Ausbeute: 9.5 g = 100 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
Nach Literaturangaben (3) in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):
212 mμ (3.95)
276 mμ (4.16)

III. p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester

Nach K. Brand, O. Stallmann (16) wurden 9.5 g (0.05 Mol) p-Methylmercapto-benzoesäure II. in 150 ml Methanol heiß gelöst. Unter Sieden am Rückfluss wurde vier Stunden lang trockenes Salzsäuregas durch die Lösung geleitet. Das in die siedende, methanolische Lösung eintauchende Gaseinleitungsrohr verstopfte sich leicht durch den schon auskristallisierenden Ester. Nach längerem Stehen in der Kälte war der Ester

auskristallisiert. Er wurde aus Methanol umkristallisiert; die Mutterlaugen ergaben weitere Kristallisationen. Die gebildeten langen, weißen Nadeln von p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester hatten den Fp. 82°- 83°.
Ausbeute: 9.5 g = 93 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
Nach Literaturangaben (17) in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):

225 mμ (0.90)
292 mμ (1.30)

IV. p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol

In Anlehnung an die Angaben von K. Brand, O. Stallmann (16) wurden in einem Sulfierkolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler, 24 g (0.10 Mol) p-Brom-thioanisol* mit 3 g (0.12 Mol) Magnesium in 50 ml absolutem Äther vorgelegt. Trotz Hinzufügen eines Körnchens Jod und trotz wiederholten Erwärmens zum Sieden, war das Magnesium erst nach etwa drei Stunden in Lösung gegangen.

Zum erkalteten Grignardreagens wurde dann unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 21 g (0.10 Mol) Benzophenon, gelöst in 100 ml Äther, vorsichtig zutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen bewirkte einen weißen Niederschlag, der sich schließlich nicht mehr auflöste, sondern als klebrig-viskose Masse absetzte. Nachdem das Gemisch über Nacht gekühlt worden war, wurde noch etwa zwei Stunden am Rückfluss gekocht und die abgekühlte Grignardverbindung mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure zerlegt. Dabei trat unter Erwärmen heftige Reaktion ein und die Lösung färbte sich violettstichig rot.

Der Äther wurde sodann abdestilliert und das wässrig-saure Gemisch zwei Tage lang einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem zunächst ein farbloses Öl - wohl nicht umgesetztes p-Brom-thioanisol - und schließlich eine reichliche Menge Benzophenon übergegangen war, verblieb im Destillierkolben nur wenig braunes Öl. Dieses wurde mit Äther - worin es sich gut löst - extrahiert, vom Wasser abgetrennt

*Bezogen bei: Chemicals Procurement Laboratories Inc., New York (USA).

und schließlich der Äther, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, abdestilliert. Die zähe Masse wurde anschließend in einem heißen Gemisch Eisessig-Wasser 2:1, worin sie sich sehr schlecht mit violettstichig roter Farbe löste, zur Kristallisation angesetzt.

Im Gegensatz zu den Angaben von Brand und Stallmann konnte keine Kristallbildung festgestellt werden. Lösungs- und Kristallisationsversuche in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und deren Gemischen mißlangen, zumal auch das ölige Carbinol sehr schwer in Lösung zu bringen war und bald wieder austropfte. Lediglich in Äther und Benzol löste sich das Carbinol gut; ebenso in Mineralsäuren und Eisessig mit violettstichig roter Halochromie. Verdünnen mit Wasser bewirkte Farbumschlag nach gelb und unter Hydrolyse schied sich das Carbinol wieder ab.

Das Produkt konnte nur, wie unten beschrieben, als Perchlorat kristallin isoliert werden.

V. p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat

Das nach obigem Verfahren dargestellte braune Carbinol-Öl IV. wurde im Vakuum gut getrocknet, in absolutem Äther gelöst und die Lösung filtriert. Nach Zusatz einiger Tropfen Perchlorsäure 70 %, wobei sofort tief violettstichig rote Farbe auftrat, schieden sich in der Kälte im Laufe von zwei Tagen erhebliche Mengen von feinen Nädelchen ab. Diese wurden gut mit absolutem Äther nachgewaschen und durch Lösen in Chloroform und Überschichten mit Tetrachlorkohlenstoff mehrere Male umkristallisiert. Die grünschillernden Nädelchen des Perchlorates hatten den Fp. 178°- 180°.

Das p-Monomethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat ist gut löslich in warmem Chloroform und Eisessig mit violettstichig roter Farbe, aber unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und absolutem Äther. In konz. Schwefelsäure löst sich das Perchlorat mit intensiv roter Farbe.

Ausbeute: 2.5 g = 5.5 % der Theorie (bezogen auf p-Brom-thioanisol in IV.).

Absorptionsspektrum:

a) $8.24 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Perchlorates in Eisessig, violettrot.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
268 mμ (3.99)	307 mμ (2.81)
331 mμ (3.20)	452 mμ (2.81)
397 mμ (3.59)	
548 mμ (4.12)	

b) $2 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Perchlorates in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, violettrot.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
268 mμ (3.91)	301 mμ (3.13)
329 mμ (3.72)	452 mμ (3.37)
402 mμ (4.18)	
547 mμ (4.71)	

Analysenwerte: $C_{20}H_{17}O_4S\,Cl$ (388.9)

Berechnet:	C 61.8 %	H 4.4 %	O 16.5 %	S 8.2 %	Cl 9.1 %
Gefunden:	C 59.6 %	H 4.3 %	O 17.9 %	S 7.8 %	Cl 10.1 %

VI. p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Analog der Arbeitsvorschrift von K. Brand, W. Vogt (18) wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben 200 g (1.6 Mol) Thioanisol zusammen mit 162 g (1.2 Mol) wasserfreiem Zinkchlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Aus einem Tropftrichter wurden sodann 150 g (0.8 Mol) Benzotrichlorid langsam zugegeben. Das sofort Salzsäuregas entwickelnde und sich blau färbende Reaktionsgemisch wurde einen Tag lang auf dem Wasserbad erwärmt. Zur Sicherstellung der vollständigen Zersetzung des gebildeten p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-chlorids wurden etwa 300 ml heiß gesättigte Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion langsam zugegeben und schließlich noch zwei Stunden am Rückfluss gekocht.

Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation, über vier Stunden lang, schied sich im Destillationskolben neben einem braunen Öl, mehr und mehr eine weiße, feste Masse ab (sehr wahrscheinlich Zinkcarbonat). Das Ganze wurde abgenutscht und die schwarze, harzige Masse durch Lösen in Äther und Abfiltrieren von anhaftendem, ätherunlöslichem Nebenprodukt befreit. Nach dem Abtrennen der ätherischen

von der wässrigen Schicht wurde der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und abdestilliert.

Das Rohprodukt, eine harzige Masse wurde in siedendem Benzol gelöst. Nach drei Tagen hatten sich Kristalle gebildet, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Benzol gereinigt wurden. Die jeweiligen Mutterlaugen ergaben weitere Kristallisationen. Die so erhaltenen weißen, grobkörnigen Kristalle schmolzen beim Fp. 111°- 112°.

Das Carbinol ist gut löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff; in Petroläther und Eisessig löst es sich schwer. In warmem Eisessig zeigt es schwach blaugrüne Halochromie, die auf Zusatz von Mineralsäuren intensiv blaugrün wird. Zugabe von Wasser bewirkt Hydrolyse unter Abscheidung des Carbinols und Verschwinden der Farbe.

Ausbeute: 73 g = 27 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:

a) $0.74 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Carbinols in Eisessig plus einige Tropfen Perchlorsäure 70 %, blaugrün.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
263 mμ (4.09)	395 mμ (3.03)
339 mμ (3.70)	513 mμ (3.49)
469 mμ (4.50)	
599 mμ (4.86)	

b) $0.74 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, blaugrün.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
337 mμ (4.03)	402 mμ (3.79)
468 mμ (4.67)	510 mμ (3.91)
594 mμ (4.98)	

Nach der Methode von A. Baeyer, V. Villiger (15) wurde auch die Hydrolysenempfindlichkeit von p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol titrimetrisch bestimmt.

Es wurden vier Proben mit 0.101 g (0.286 Millimol) des Carbinols eingewogen und in 5 ml Eisessig gelöst. Zu drei der Einwaagen wurde je 1 ml einer Lösung von 10 % konz. Schwefelsäure in Eisessig zugegeben, wobei sich die Lösungen blaugrün färbten. Dann wurde aus einer Bürette

Alkohol 75 % zu diesen drei Proben zugesetzt, bis diese Lösungen die Farbe der Vergleichslösung des Carbinols in Eisessig ohne Schwefelsäure, aber mit dem etwa gleichen Zusatz an Alkohol 75 % angenommen hatten.

Verbrauchte Menge Alkohol 75 % (Mittelwert): 16.0 ml
Verbrauchte Menge pro Millimol Carbinol: 55.9 ml

VII. p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat

Nach K. Brand, O. Stallmann (16) wurden etwa 1 g p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol VI. in wenig heißem Eisessig gelöst. Bei Zugabe von einigen Tropfen Perchlorsäure 70 % wechselte die zuvor türkisblaue Farbe in intensives Violett. Das intensiv farbige Gemisch wurde mit 10 ml Äther verdünnt; über Nacht schied sich das kristalline Perchlorat ab. Die metallisch rot glänzenden Kristalle hatten den Fp. 198°- 200°.

Das Perchlorat löst sich in Eisessig mit blaugrüner, in Eisessig und wenig Perchlorsäure mit grüner, mit mehr Perchlorsäure mit violettroter Farbe und blaugrünem Ablauf. In konz. Schwefelsäure löst sich das Perchlorat blaustichig violett, ebenfalls mit blaugrünem Ablauf. Wurde die Eisessig-Lösung mit Wasser verdünnt, trat unter Entfärben Hydrolyse ein; ebenso wenn das Perchlorat in Alkohol gelöst wurde.

Absorptionsspektrum:
$3.72 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Perchlorates in Eisessig, blaugrün.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
255 mμ (4.57)	512 mμ (2.89)
337 mμ (3.14)	
469 mμ (3.80)	
599 mμ (4.13)	

VIII. p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Nach den Angaben von K. Brand, O. Stallmann (16) wurden in einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Sulfierkolben 11 g (0.05 Mol) p-Brom-thioanisol* und 1.2 g (0.05 Mol) Magnesiumspäne

*Bezogen bei: Chemicals Procurement Laboratories Inc., New York (USA).

in etwa 30 ml absolutem Äther vorgelegt. Durch Hinzufügen eines Körnchens Jod konnte die Grignard-Reaktion in Gang gebracht werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch fünf Stunden lang am Rückfluss gekocht.

Dann wurde eine unter leichtem Erwärmen hergestellte Lösung von 5 g (0.03 Mol) p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester III. in ca. 60 ml absolutem Äther vorsichtig zur warmen Grignardverbindung zutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen erzeugte sofort einen gelben Niederschlag und bald schied sich ein braunes Öl ab. Nachdem das Gemisch über Nacht gekühlt worden war, wobei eine intensiv blaue Farbe auftrat, wurde noch vier Stunden am Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen die Grignardverbindung mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure zerlegt. Ein gelber, flockiger Niederschlag fiel aus und starker Mercaptan-Geruch trat auf. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde zehn Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging ein farbloses Öl, wohl p-Brom-thioanisol und dann unveränderter, sich im Kühler verfestigender Ester über. Zurück blieb ein gelblich-braunes Öl, das nach dem Erkalten fest war.

Das teerartige, harzige Produkt wurde mit Äther extrahiert, worin es sich nur schwer löste und ein weißes Pulver ausflockte, die ätherische Lösung vom Wasser abgetrennt und schließlich der Äther abdestilliert. Der schwer lösliche, ölige Rückstand wurde dann in heißem Alkohol aufgenommen; keine Kristallisation.

Verschiedene Kristallisationsversuche in Benzol, Ligroin, Benzin, Äther, Chloroform und Alkohol sowie deren Gemischen verliefen negativ. Es schied sich lediglich wenig mikrokristalliner Schlamm ab, der nicht abgetrennt werden konnte.

Die harzige Masse war schwer löslich in heißem Alkohol und kaltem Benzol; besser in heißem Benzol, Chloroform und Äther. In Eisessig trat violettblaue und in Mineralsäuren kornblumenblaue Halochromie auf.

Das Öl wurde gesammelt und wie nachfolgend beschrieben in das Perchlorat übergeführt.

IX. p.p'.p"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat

Das nach obiger Arbeitsweise erhaltene, ölige Carbinol VIII. wurde in Abänderung der Vorschrift von K. Brand, O. Stallmann (16) in Eisessig gelöst, die Lösung mit wenig Perchlorsäure 70 % versetzt

und dann viel Äther zugegeben. Die sich sofort blau färbende Lösung schied nach einiger Zeit einen messinggelben Schlamm ab. Dieser wurde abgetrennt, in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit wenig Tetrachlorkohlenstoff überschichtet. Nach einigen Tagen war das Perchlorat auskristallisiert. Die erhaltenen goldfarben glänzenden Kristalle schmolzen bei Fp. 216°- 219° unter Zersetzung.

Das Perchlorat ist gut löslich in heißem Eisessig mit violettblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure löst es sich kornblumenblau und in Äther ist es unlöslich.

Ausbeute: 3.5 g = 27 % der Theorie (bezogen auf p-Brom-thioanisol in VIII.).

Absorptionsspektrum:

a) $3.92 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Perchlorates in Eisessig, violettblau

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
268 mμ (4.44)	436 mμ (2.18)
304 mμ (3.84)	
588 mμ (4.56)	

b) $1.04 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Perchlorates in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, blau.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
254 mμ (4.36)	432 mμ (3.63)
303 mμ (4.29)	
586 mμ (4.98)	

X. o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid

a) Nach dem Darstellungsverfahren von M. T. Bogert, A. Stull (19) wurden in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Sulfierkolben 360 g (4.61 Mol) kristallwasserfreies Natriumsulfid* in 1.5 l Alkohol und 373 ml Wasser, was der halben Kristallwassermenge des kristallisierten Natriumsulfids entspricht, vorgelegt.

Das kristallwasserfreie, konz. Natriumsulfid lag - als technisches Produkt - in Form großer, porzellanartiger Scherben vor. Diese mußten zunächst im Mörser zerkleinert werden. Im Gegensatz zum 9 Kristall-

* Größere Mengen der technischen Produkte wurden uns freundlicherweise von der Ciba AG., Basel zur Verfügung gestellt.

wasser enthaltenden, kristallisierten Natriumsulfid war es nicht hygroskopisch.

Nach einstündigem Kochen hatte sich alles gelöst. Daraufhin wurden zu der warmen, wässrig-alkoholischen und gelben Lösung 148 g (4.61 Mol) Schwefelblumen portionenweise zugegeben. Nach etwa zwei Stunden waren diese, unter fortwährendem Sieden und Rühren, in Lösung gegangen, die nun eine rotbraune Farbe angenommen hatte; ein Zeichen, daß sich Natriumdisulfid bzw. Natriumpolysulfid gebildet hatte. Die über Nacht ausgeschiedene, gelbe Kristallmasse wurde durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht.

Nun wurden 315 g (1.00 Mol) o-Nitro-chlorbenzol* in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben zusammen mit 500 ml Alkohol unter Sieden in Lösung gebracht.

Die oben beschriebene, heiße Polysulfidlösung wurde dann durch Einblasen von Luft in den Rückflusskühler in den Tropftrichter über der alkoholischen Lösung von o-Nitro-chlorbenzol gepumpt. Das Zutropfen der Polysulfidlösung ergab, entgegen den Angaben von M. T. Bogert, A. Stull keine heftige Reaktion. Die Manipulation des Überpumpens mußte wegen des großen Ansatzes mehrmals wiederholt werden.

Nach beendigter Zugabe der Polysulfidlösung wurde die entstandene, braunschwarze Lösung von Diphenyl-disulfid noch zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Über Nacht hatten sich erhebliche Mengen einer gelben Kristallmasse abgeschieden. Diese wurde abfiltriert und mit 2 l Wasser in einem Becherglas zwei Stunden lang kräftig gerührt, um das beigemischte Natriumchlorid herauszulösen. Nach dem Absaugen wurde mit 500 ml kaltem Alkohol nachgewaschen, um unumgesetztes o-Nitro-chlorbenzol zu entfernen und anschließend das Produkt getrocknet.
Die gelben, verfilzten Blättchen von o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid hatten den Fp. 180°- 192°.
Ausbeute: 120 g = 39 % der Theorie.

b) Ausführung analog obigem, nur wurden 117 g (1.50 Mol) zerkleinertes, konz. Natriumsulfid in 1.5 l Alkohol und 120 ml Wasser gelöst. Entsprechend wurden wieder 48 g (1.50 Mol) Schwefelblumen zugesetzt.

Nach dem Umsetzen mit 315 g (1.00 Mol) o-Nitro-chlorbenzol wurde die gebildete Kristallmasse wiederum mit 2 l Wasser vermischt, abfiltriert, mit 200 ml kaltem Alkohol nachgewaschen und getrocknet.
Das Produkt hatte den Fp. 170°- 175°.
Ausbeute: 93 g = 30 % der Theorie.

c) Ansatz entsprechend b), nur wurde das Natriumsulfid in 1.5 l Alkohol allein, ohne Wasser gelöst. Nach dem Auskristallisieren im Eisschrank hatten die gelben Kristalle den Fp. 180°- 192°.
Ausbeute: 178 g = 58 % der Theorie.

d) Ansatz analog c). Die Kristalle schmolzen bei Fp. 170°- 187°.
Ausbeute: 190 g = 62 % der Theorie.

Insgesamt wurden 580 g o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid hergestellt, die aus Eisessig umkristallisiert wurden. Danach hatten die gelben, glänzenden Blättchen und Nädelchen den Fp. 194°- 196°.

XI. o-Nitro-thiophenol-natrium

Wie K. Brand (20) beschrieben hat, wurden 90 g (0.29 Mol) o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid X. mit 300 ml Alkohol in einem Kolben, versehen mit Rückflusskühler und Tropftrichter, unter Erwärmen in Lösung gebracht.

Mittels des Tropftrichters wurde allmählich eine Lösung von 12 g (0.15 Mol) konz. Natriumsulfid und 25 g (0.63 Mol) Natriumhydroxyd, in ca. 150 ml Wasser gelöst, zugetropft. Nach beendeter Zugabe verblieb eine braungelbe Lösung.

Dieser Ansatz wurde fünfmal durchgeführt und jeder Einzelansatz unmittelbar nach der folgenden Vorschrift weiter verarbeitet, um eine mögliche Rückoxydation des gebildeten o-Nitro-thiophenol-natriums zum o.o'-Dinitro-diphenyl-disulfid zu vermeiden.

XII. o-Nitro-thioanisol

Nach den Angaben von K. Brand (20) wurden etwa 300 ml der oben beschriebenen, wässrig-alkoholischen Lösung von o-Nitro-thiophenol-natrium XI. mit ca. 3 l Wasser verdünnt und abfiltriert. Zur klaren Lösung wurden etwa 20 g Natriumhydroxyd zugefügt, bis diese deutlich alkalisch war (Phenolphthalein).

Die alkalische Lösung wurde in einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Sulfierkolben auf dem Wasserbad erwärmt

90 ml gereinigtes Dimethylsulfat (über wasserfreier Pottasche stehen gelassen, bis Kongopapier neutral reagierte) wurden nun langsam durch den Tropftrichter zu der alkalischen Lösung zugefügt. Während der Reaktion wurde mehrmals geprüft, ob das pH der Lösung deutlich über 7 lag. Nach beendeter Zugabe wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Zeit lang unter Rühren erhitzt. Beim Abkühlen des Gemisches schied sich eine dunkelgelbe Kristallmasse ab, welche abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen wurde bis dieses neutral war. Die Umkristallisation aus warmem Alkohol ergab zitronengelbe Nadeln vom Fp. 63°- 64°.

Das o-Nitro-thioanisol ist gut löslich in Benzol und Eisessig, in kaltem Alkohol löst es sich schlecht.

Obiger Ansatz wurde zehnmal durchgeführt und die Rohprodukte, deren Schmelzpunkte zwischen 52° und 62° lagen, wie beschrieben umkristallisiert.

Ausbeute: 410 g = 84 % der Theorie (bezogen auf o.o'-Dinitro-diphenyldisulfid X.).

Absorptionsspektrum:

$5.14 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des o-Nitro-thioanisols in Alkohol, farblos bis schwach gelblich.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
244 mμ (4.28)	308 mμ (2.81)
371 mμ (3.56)	

XIII. o-Amino-thioanisol

Wie K. Brand, O. Stallmann (21) beschrieben haben, wurden in einem Kolben mit Rührer und Tropftrichter 100 g (0.51 Mol) o-Nitro-thioanisol XII. in einer Lösung von 15 g (0.11 Mol) Kupferchlorid mit 400 ml Wasser gut aufgeschlämmt. Innerhalb drei Stunden wurden sodann durch den Tropftrichter 500 ml konz. Salzsäure, unter gleichzeitiger Zugabe von 160 g (2.85 Mol) Eisenpulver durch die Rühreröffnung, zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich stark und mußte gekühlt werden; gleichzeitig trat intensiver Mercaptan-Geruch auf. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde mit 2 n Natronlauge alkalisch gestellt. Dabei bildete sich neben der wässrigen noch eine ölige, dunkelgrüne

Schicht. Das Öl-Wasser-Gemisch wurde zwei Tage lang mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde danach mit Äther extrahiert, dieser mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert.

Obiger Ansatz wurde viermal durchgeführt und aus den vereinigten Rohprodukten, einem dunkelbraunen Öl, das o-Amino-thioanisol im Vakuum bei Kp. 132°- 134°/15-16 mm reindestilliert.
Ausbeute: 191 g = 58 % der Theorie.

XIV. o-Brom-thioanisol

Analog den Ausführungen von K. Brand, O. Stallmann (21) wurden in einem Becherglas mit Rührer, unter äußerer Kühlung auf 0°- 5°, 90 g (0.65 Mol) o-Amino-thioanisol XIII., 600 ml Wasser und 220 g konz. Schwefelsäure vorgelegt. Portionenweise wurde eine Lösung von 50 g (0.72 Mol) Natriumnitrit, in 220 ml Wasser gelöst, unter den Flüssigkeitsspiegel eingetropft, bis Geruch nach salpetriger Säure auftrat und Kaliumjodid-Stärkepapier durch Blaufärbung den Säureüberschuß anzeigte.

Daneben wurde in einem Kolben mit Rührer und Tropftrichter eine Aufschlämmung von 77 g (0.54 Mol) Kupfer-I-bromid und 165 g (1.39 Mol) Kaliumbromid in 300 ml Wasser vorbereitet und auf 60°- 70° erwärmt. In dieses Gemisch wurde dann die kalte Diazoniumsulfat-Lösung zutropfen gelassen. Nach beendigter Stickstoffentwicklung wurden 1100 ml konz. Salzsäure zugetropft und das schwarze, harzartige Gemenge mit Wasserdampf behandelt. Das o-Brom-thioanisol destillierte als gelbes Öl über.

Das ölig-wässrige Destillat wurde sodann mit 2 n Natronlauge gut geschüttelt und das Öl mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Die beschriebene Wasserdampfdestillation wurde solange betrieben, bis in den Ätherfraktionen keine nennenswerten, gelben Ölrückstände verblieben.

Obiger Ansatz wurde zweimal durchgeführt und die vereinigten Rohprodukte, ein gelbes Öl im Vakuum bei Kp. 127°- 129°/13-14 mm reindestilliert.
Ausbeute: 91 g = 35 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:

$5.82 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des o-Brom-thioanisols in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
214 mμ (4.34)	233 mμ (3.70)
247 mμ (3.93)	
254 mμ (3.95)	

XV. o-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol

Das Darstellungsverfahren des Carbinols von K. Brand, O. Stallmann (21) wurde wie folgt abgeändert:

Zunächst wurden die Magnesiumspäne aktiviert. Durch mehrstündiges Kochen am Rückfluss mit Chloroform wurden sie von anhaftendem Fett befreit. Ausgeschiedene weiße Flocken wurden zusammen mit dem Lösungsmittel von den Spänen abdekantiert. Nach mehrmaligem Waschen mit frischem Chloroform wurden die Magnesiumspäne getrocknet und vor Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt.

Außerdem wurde als Lösungsmittel Tetrahydrofuran verwendet, welches durch Kochen mit Kaliumhydroxyd und nachträgliches Einpressen von Natrium wasserfrei gemacht worden war.

Schließlich wurde die Reaktionsapparatur, ein mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehener Sulfierkolben äußerst gut gereinigt und getrocknet.

Nun wurden 3 g (0.12 Mol) aktiviertes Magnesium in ca. 60 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und erwärmt. Das Magnesium wurde weiter aktiviert durch Zugabe von Methyljodid, wobei sofort Reaktion einsetzte. Unmittelbar danach wurden 22 g (0.11 Mol) o-Brom-thioanisol XIV. in etwa 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Die Umsetzung setzte ohne äußeres Erwärmen ein und das Magnesium löste sich unter selbständigem Sieden. Nach dem Aufhören der Reaktion wurde noch zwei Stunden lang unter Rühren am Rückfluss gekocht.

Sobald die Lösung abgekühlt war, wurde unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 10 g (0.06 Mol) Benzophenon, gelöst in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran, langsam zugetropft. Das Gemisch verfärbte sich braun und ein Öl schied sich ab.

Über Nacht wurde die Lösung gekühlt, wobei sich ein weißer Schlamm

absetzte. Es wurde kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen das Reaktionsprodukt mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure zerlegt. Dabei färbte sich das Gemenge gelb und trennte sich in zwei Schichten: Eine organisch-ölige und die wässrige Phase. Das Tetrahydrofuran wurde sodann abdestilliert und das wässrig-saure Gemisch fünf Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Dabei verfärbte sich das im Destillationskolben zurückbleibende zuvor braune Öl nach intensiv Grün. Nach dem Abkühlen wurde das zähe, grüne Harz mit Äther, worin es sich gut löste, extrahiert, vom Wasser abgetrennt und schließlich der Äther abdestilliert. Die verbliebene zähe Masse wurde in heißem Alkohol gelöst und über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich dann farblose, breite Nadeln gebildet, die bei Fp. 89°- 90° schmolzen. Diese wurden mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert, wonach lange Nadeln vom Fp. 93°- 94° verblieben.

Das Carbinol löst sich gut in Äther, Benzol und heißem Alkohol. Die Lösung des Carbinols in Alkohol oder Eisessig zeigte auf Zusatz von Mineralsäuren gelbstichig grüne Halochromie; Zugabe von Wasser bewirkte Hydrolyse unter Entfärbung.
Ausbeute: 6 g = 36 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$3.92 \cdot 10^{-5}$ (kurzwelliger Bereich) bzw. $1.96 \cdot 10^{-4}$ (langwelliger Bereich) molare Lösungen des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, gelbgrün.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
442 mμ (4.60)	518 mμ (2.46)
681 mμ (3.40)	

XVI. o.o'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Vorschrift zur Synthese des Carbinols von K. Brand, O. Stallmann (21) wurde,wie unter XV. ausführlich beschrieben, abgeändert.

1.5 g (0.06 Mol) aktivierte Magnesiumspäne wurden in ca. 30 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und erwärmt. Das Magnesium wurde weiter aktiviert durch Zugabe von Methyljodid, wobei sofort Reaktion einsetzte. Gleichzeitig wurden 11 g (0.05 Mol) o-Brom-thioanisol XIV., in etwa 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Ohne äußeres Erwärmen löste sich das Magnesium unter selbständigem Sieden.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch zwei Stunden lang am Rückfluss gekocht.

Nach dem Abkühlen der Lösung wurden 4 g (0.03 Mol) Benzoesäure-äthylester, in ca. 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, dem Grignardreagens langsam zugetropft. Unter kräftigem Rühren und Eiskühlung verfärbte sich das Reaktionsgemisch hellbraun und ein flockiger Niederschlag fiel aus.

Über Nacht wurde das Gemisch in der Kälte stehen gelassen und danach kurz zum Sieden erhitzt. Beim Zersetzen des abgekühlten Reaktionsgemisches mittels Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure fiel ein brauner, kristalliner Niederschlag aus; außerdem trat Mercaptan-Geruch auf. Das Tetrahydrofuran wurde anschließend abdestilliert und das wässrig-saure Gemisch drei Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Abdestillieren von unumgesetztem Benzoesäure-äthylester verblieb als Rückstand ein mit dem Wasser nicht mischbares, intensiv rotbraunes, zähflüssiges Öl.

Das nach dem Abkühlen teerartige Harz wurde vom anhaftenden Wasser abdekantiert und in siedendem Alkohol aufgenommen, worin es sich sehr schwer mit intensiv grüner Farbe löste; keine Kristallisation. Auch in siedendem Benzol, Methanol, Ligroin, Chloroform, Aceton, Äther und Tetrachlorkohlenstoff war das Carbinol sehr schwer in Lösung zu bringen und schied sich als feine Öltröpfchen in der Kälte immer wieder ab. Aus einem Gemisch Aceton-Methanol 1:1 konnten schließlich graubraune Kristalle isoliert werden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch in Form von weißen Blättchen vom Fp. 135°- 136° erhalten wurden.

Eine Lösung des Carbinols in Eisessig oder Alkohol zeigt bei Zusatz von Mineralsäuren gelbstichig grüne Halochromie. Die Farbe ist satter als die des entsprechenden o-Monomethylmercapto-triphenylcarbinols. Die gelbstichig grüne Farbe in konz. Schwefel- und Salzsäure schlägt nach kurzer Zeit nach Rot um. In Eisessig ist die gelbstichig grüne Farbe beständig. Zugabe von Wasser bewirkt Hydrolyse unter Entfärbung.

Ausbeute: 2 g = 21 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:

a) Eine Lösung des Carbinols in Eisessig plus einige Tropfen konz. Salzsäure zeigte beim qualitativen Ausmessen bei 648 mμ ein Absorptionsmaximum.

b) Eine weitere Lösung des Carbinols in Eisessig plus einige Tropfen Perchlorsäure 70 % ergab, ebenfalls mit einer qualitativen Messung, bei 511 mμ ein ausgeprägtes Minimum und dann anschließend einen steilen Anstieg zum Hauptmaximum bei 649 mμ.

c) $4.18 \cdot 10^{-5}$ (kurzwelliger Bereich) bzw. $4.18 \cdot 10^{-4}$ (langwelliger Bereich) molare Lösungen des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, grün.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
436 mμ (3.82)	359 mμ (2.75)
645 mμ (3.15)	514 mμ (2.02)

XVII. o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester

Nach den Angaben in der Patentschrift der Hoechster Farbwerke (22) wurden in einem mit Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehenen Sulfierkolben 50 g (0.33 Mol) Thiosalicylsäure puriss.* vorgelegt. Unter ständigem Durchleiten von trockenem Kohlendioxydgas wurden 132 g entsprechend 108 ml 6.451 molare Natronlauge langsam zugetropft. Die Thiosalicylsäure löste sich unter leichtem Erwärmen zu einer klaren, braunen Lösung.

Das Reaktionsgefäß wurde gekühlt und unter ständigem Durchleiten des Kohlendioxydgases sehr langsam, unter starkem Rühren, 66 g (0.52 Mo Dimethylsulfat im Laufe von vier Stunden zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich schwach und Mercaptan-Geruch war feststellbar. Ständig unter Luftabschluß, das heißt unter dem Kohlendioxydgas wurde noch zwei Stunden lang weitergerührt. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation destillierte der Ester als weißes, sich schon im Kühler verfestigendes Produkt über. Nach zwei Tagen war die Destillation beendet; das Rohprodukt hatte den Fp. 66°- 67°.

Nach dem Umkristallisieren aus Methanol ergaben sich weiße Nadeln vom Fp. 67°- 68°, welche in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser aber unlöslich sind.
Ausbeute: 22.8 g = 39 % der Theorie.

*Bezogen bei: Fluka AG., Chemische Fabrik, Buchs SG (CH).

Absorptionsspektrum:
$4.64 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Esters in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
224 mμ (4.33)	243 mμ (3.65)
262 mμ (3.97)	283 mμ (2.86)
322 mμ (3.58)	

XVIII. o.o'.o"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die Vorschrift zur Synthese des Carbinols von K. Brand, O. Stallmann (16) wurde, wie schon unter XV. beschrieben, abgeändert.

3 g (0.12 Mol) aktivierte Magnesiumspäne wurden in ca. 60 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und erwärmt. Das Magnesium wurde weiter aktiviert durch Zugabe von Methyljodid, wobei sofort Reaktion einsetzte und gleichzeitig 22 g (0.11 Mol) o-Brom-thioanisol XIV., in etwa 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Das Gemisch siedete von allein, wobei die Magnesiumspäne in Lösung gingen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch zwei Stunden lang am Rückfluss gekocht.

Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurden 10 g (0.05 Mol) o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester XVII., in ca. 50 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zum Grignardreagens langsam zugetropft. Das Gemisch färbte sich braun.

Nachdem das Gemisch über Nacht gekühlt worden war, hatte sich eine gelbliche Masse ausgeschieden. Diese wurde eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure zersetzt. Dabei entstand ein gelber Niederschlag. Das Tetrahydrofuran wurde anschließend abdestilliert und das entstandene, mit der wässrigsauren Lösung nicht mischbare, gelbe Öl einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Wasserdampfdestillation wurde sechs Stunden lang fortgesetzt. Das zurückgebliebene schmierig sirupöse Gemenge war nach dem Erkalten mit weißen Kristallnadeln durchsetzt; vermutlich handelte es sich um noch unumgesetzten o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester. Die teerartige Schmiere wurde sodann vom Wasser abdekantiert und in Benzol unter Sieden gelöst; die Lösung war braunstichig rot. Die benzolische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert.

Das verbliebene, schwarze Öl wurde nunmehr einer fraktionierten Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unterworfen. Bei einer Ofentemperatur von 100°- 160°/0.05 mm destillierte ein Öl über, welches sich zu gelb bis orangeroten Kristallen verfestigte. Nach Erhöhung der Ofentemperatur auf 200°- 270°/0.05 mm destillierte die zweite Fraktion als dunkelrotes Öl. Die gelb-orangeroten Kristalle, welche etwa die Hälfte des eingegebenen, schwarzen Öles ausmachten, hatten den Fp. 58°- 63°. Es handelte sich somit um unumgesetzten o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester. Wie schon bei der vorausgegangenen Wasserdampfdestillation (weiße Kristallnadeln) zeigte es sich, daß diese Reaktionskomponente weitgehend unumgesetzt geblieben war.

Die zweite Fraktion, das dunkelrote Öl wurde mit Chloroform, worin es sich sehr leicht löste, aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde das Öl mit wenig warmem Benzol, worin es sich gut löste, zur Kristallisation angesetzt. Nach zwei Tagen waren rechtwinkelige Täfelchen und prächtige Oktaeder auskristallisiert, die einen Rohschmelzpunkt von 185°- 190° hatten. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Benzol ergaben sich blaßgelbe Oktaeder vom Fp. 184°- 186°. Aus den Mutterlaugen kristallisierte nochmals Substanz aus.

Das Carbinol löst sich gut in Chloroform und warmem Benzol, in Alkohol und Eisessig ist es schwer löslich. Beim Erwärmen der Lösung in Eisessig zeigt sich grüne Halochromie, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Wenn zur essigsauren Lösung wenige Tropfen Mineralsäure oder Perchlorsäure zugegeben werden, färbt sich die Lösung tief sattgrün, doch schlägt die Farbe nach einigen Stunden nach braunrot bis rot um; vermutlich unter Zersetzung.
Ausbeute: 1.5 g = 7 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$4.16 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, grün.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
418 mμ (4.06)	505 mμ (2.78)
449 mμ (4.14)	
717 mμ (3.75)	

XIX. m-Brom-thioanisol

Wie von K. Brand, W. Gabel, E. Rosenkranz (2) beschrieben, wurden in einem Becherglas mit Rührer und Tropftrichter, unter äußerer Kühlung auf 0°- 5°, 30 g (0.22 Mol) m-Amino-thioanisol* - welches unter Kohlendioxyd frisch destilliert worden war - zusammen mit 200 ml Wasser und 75 g konz. Schwefelsäure vorgelegt. Portionenweise wurde eine Lösung von 17 g (0.25 Mol) Natriumnitrit in 75 ml Wasser unter den Flüssigkeitsspiegel eingetropft, bis Geruch nach salpetriger Säure auftrat und Kaliumjodid-Stärkepapier durch Blaufärbung den Säureüberschuß anzeigte.

Daneben wurde in einem Sulfierkolben mit Rührer und Tropftrichter eine Aufschlämmung von 26 g (0.18 Mol) Kupfer-I-bromid und 56 g (0.47 Mol) Kaliumbromid in ca. 100 ml Wasser vorbereitet und auf 60°- 70° erwärmt, wobei sich die farblose Lösung des Kalium-kupro-bromid-Komplexes bildete. In dieses Gemisch wurde sodann die kalte Diazoniumsulfat-Lösung zutropfen gelassen. Nach beendigter Stickstoffentwicklung wurden 375 ml konz. Salzsäure zugetropft und das schwarze, ölige Gemenge vier Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Das m-Brom-thioanisol destillierte als gelbes Öl über.

Das ölig-wässrige Destillat wurde dann mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht abgetrennt und nacheinander mit 2 n Natronlauge und Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Obiger Ansatz wurde viermal durchgeführt und die vereinigten Rohprodukte, ein braunes Öl im Vakuum bei Kp. 115°- 116°/11 mm reindestilliert. Das Reinprodukt war eine leicht bewegliche, gelbe Flüssigkeit. Ausbeute: 112 g = 65 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$5.42 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des m-Brom-thioanisols in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
215 mμ (4.27)	237 mμ (3.66)
258 mμ (4.06)	

*Bezogen bei: Ega-Chemie KG., Keppler & Reif, Steinheim a.A.(D) bzw. Aldrich, Chemical Co., Inc., Milwaukee 10, Wisconsin (USA).

XX. m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbinol

Die von K. Brand, W. Gabel, E. Rosenkranz (2) beschriebene Darstellung wurde - aufgrund der negativen Erfahrungen mit dieser Methode bei den entsprechenden o-Methylmercapto-Verbindungen - nicht nachgearbeitet, sondern wie unter XV. beschrieben, abgeändert.

3 g (0.12 Mol) gereinigte und aktivierte Magnesiumspäne wurden in ca. 60 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und erwärmt. Das Magnesium wurde weiter aktiviert durch Zugabe von Methyljodid, wobei sofort Reaktion einsetzte. Unmittelbar danach wurden 22 g (0.10 Mol) m-Bromthioanisol XIX., in etwa 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Ohne äußeres Erwärmen löste sich das Magnesium unter selbständigem Sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch zwei Stunden lang am Rückfluss gekocht.

Sobald die Lösung abgekühlt war, wurden 21 g (0.12 Mol) Benzophenon, gelöst in etwa 50 ml absolutem Tetrahydrofuran, langsam zugetropft. Das Gemisch erwärmte sich schwach und färbte sich intensiv violett.

Über Nach wurde die Lösung gekühlt, wobei die anfänglich violette Farbe nach Hellbraun wechselte und sich ein weißer Bodensatz absetzte. Nach dem Zersetzen mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure, wobei Mercaptan-Geruch auftrat, verblieb eine gelborange Lösung. Nach kurzer Zeit bildete sich an der Oberfläche der Lösung eine gelbe Ölschicht. Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert und das wässrig-saure Gemisch acht Stunden lang mit Wasserdampf behandelt; dabei destillierte anfangs viel dunkelbraunes Öl über. Der Rückstand, ein schwarzes Öl, wurde vier mal mit frischem Äther extrahiert und die Ätherfraktionen nacheinander mit 2 n Sodalösung und 2 n Schwefelsäure geschüttelt. Schließlich wurden die ätherischen Lösungen mehrere Male mit Wasser gewaschen, bis sie einen neutralen pH-Wert hatten. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Das zurückgebliebene Rohprodukt, ein gelbstichig rotbraunes Öl war sehr schwer in Lösung zu bringen und widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und deren Gemischen.

Das Öl wurde nunmehr einer fraktionierten Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unterworfen. Bei einer Ofentemperatur von 170°- 180°/0.15 mm destillierte ein rotbrauner Vorlauf über. Nach Erhöhung der Ofentemperatur auf 200°- 240°/0.04 mm destillierte die Hauptmenge, ein hellgelbes Öl, welches nach dem Erkalten ein zähflüssiges Harz bildete und von kristallähnlicher Trübung durchsetzt war. Als Rückstand verblieb Teer.

Die Hauptfraktion, das gelbe, zähflüssige Harz löste sich sehr gut in kaltem Methylenchlorid, weniger gut in Benzol, Aceton und Chloroform; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln war es sehr schwer bis unlöslich. In Eisessig war es mäßig löslich. Aus fast allen Lösungsmitteln und deren Gemischen setzte sich das gelbe Öl aus der zuvor heißen homogenen Mischung - auch nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte - unverändert wieder am Gefäßboden ab.

Kristallisationsversuche zur Darstellung des Perchlorates und Borfluorates mißlangen ebenfalls. Die Zugabe der starken Säure bewirkte lediglich eine intensiv grüne Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwand. Wurde das essigsaure Perchlorsäure- und Borfluorwasserstoffsäure-Gemisch nur schwach erwärmt, so schlug die grüne Farbe sofort nach Rot um.

Ein Teil des schon destillierten, gelben Öles wurde schließlich fünfmal fraktioniert in der Kugelrohrdestillationsapparatur im Hochvakuum reindestilliert. Die konstant siedende Mittelfraktion hatte den Kp. 200°- 210°/0.04 mm. Von diesem Produkt wurden die Analysenwerte bestimmt und das Absorptionsspektrum aufgenommen.
Ausbeute: Rohprodukt! 26 g = 78 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$1.21 \cdot 10^{-4}$ (kurzwelliger Bereich) bzw. $1.21 \cdot 10^{-3}$ (langwelliger Bereich) molare Lösungen des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, gelbgrün.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
428 mμ (4.01)	343 mμ (2.88)
583 mμ (2.71)	502 mμ (2.43)

Analysenwerte: $C_{20}H_{18}O\,S$ (306.4)

Berechnet:	C 78.4 %	H 5.9 %	S 10.5 %
Gefunden:	C 81.0 %	H 6.1 %	S 11.0 %

XXI. m.m'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol

In einem gut getrockneten Sulfierkolben, versehen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 3 g (0.12 Mol) gereinigte und aktivierte Magnesiumspäne (vergl. XV.) in ca. 60 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und erwärmt. Das Magnesium wurde weiter

aktiviert durch Zugabe von Methyljodid, wobei sofort Reaktion einsetzte. Unmittelbar nachdem die Reaktion eingesetzt hatte, wurden 22 g (0.10 Mol) m-Brom-thioanisol XIX., in etwa 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Ohne äußeres Erwärmen löste sich das Magnesium unter selbständigem Sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde zwei Stunden lang unter Rückfluss gekocht.

Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurden 8 g (0.05 Mol) Benzoesäureäthylester, gelöst in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran, langsam zugetropft. Unter Erwärmen färbte sich das Gemisch violett und später grün. Es wurde noch eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht und dann unter Kühlung im Eiswasserbad über Nacht stehen gelassen.

Das Reaktionsgemisch wurde danach kurz aufgekocht und anschließend mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure zerlegt. Unter leichter Erwärmung bildete sich ein gelbes Öl, welches sich in der organischen Phase löste. Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert und das wässrig-saure Gemisch vier Stunden lang einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis kein organisches Destillat (dunkelbraunes Öl) mehr überging. Der Rückstand im Destillierkolben, ein mit Wasser vermischtes gelbes Öl, wurde dreimal mit frischem Äther extrahiert und die Ätherfraktionen nacheinander mit 2 n Sodalösung und 2 n Schwefelsäure geschüttelt. Schließlich wurden die ätherischen Lösungen mehrere Male mit Wasser gewaschen bis dieses den pH-Wert 7 hatte. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Das zurückgebliebene Rohprodukt, ein rotbraunes mit gelber Ablauffarbe durchscheinendes Öl, war sehr zähflüssig und widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und deren Gemischen.

Das Öl wurde daraufhin einer fraktionierten Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unterworfen. Zunächst destillierte ein rotbrauner Vorlauf über und bei einer Ofentemperatur von 200°/0.005 mm siedete die gelbbraune Hauptfraktion, welche nach dem Erkalten ein zähflüssiges Harz bildete. Als Rückstand verblieb Kohle. Das bei Raumtemperatur zähflüssige Harz wurde nun achtmal mit der Kugelrohrdestillationsapparatur reindestilliert. Nach dem Abtrennen der Vorläufe und Rückstände verblieb ein gelbes, nicht durchscheinendes, bei Raumtemperatur sehr zähflüssiges Harz vom Kp. 240°- 260°/0.005 mm.

Das reine Carbinol löste sich gut in Eisessig. Zugabe weniger Tropfen Perchlorsäure 70 % bewirkte eine intensive Grünfärbung. Wurde Wasser zugegeben, so trat sofort Hydrolyse ein und die grüne Farbe

wechselte über Violett nach Farblos.

Auch das Reinprodukt widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und deren Gemischen, worin es sich schwer löste. Aus den verschiedenen, heißen, homogenen Lösungen schied sich lediglich - auch nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte - wieder unverändertes Öl am Gefäßboden ab. Versuche zur Darstellung eines kristallinen Perchlorates und Borfluorates mißlangen ebenfalls.
Ausbeute: Rohprodukt! 15 g = 99 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$4.32 \cdot 10^{-5}$ (kurzwelliger Bereich) bzw. $2.16 \cdot 10^{-4}$ (langwelliger Bereich) molare Lösungen des Carbinols in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1, gelbgrün. Während der Messung war eine leichte Konzentrationsänderung feststellbar.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
323 mμ (3.72)	356 mμ (3.53)
426 mμ (4.41)	485 mμ (2.92)
566 mμ (3.50)	

Analysenwerte: $C_{21}H_{20}O\,S_2$ (352.5)

Berechnet:	C 71.6 %	H 5.7 %	S 18.2 %
Gefunden:	C 72.5 %	H 5.7 %	S 18.3 %

XXII. m-Methylmercapto-benzonitril

Entsprechend den Literaturangaben von K. Brand, O. Stallmann (16) wurden in einem Becherglas mit Rührer und Tropftrichter, unter äußerer Kühlung auf 0°- 5°, 20 g (0.14 Mol) m-Amino-thioanisol* - welches unter Kohlendioxyd frisch destilliert worden war - zusammen mit 700 ml Wasser und 50 g konz. Schwefelsäure vorgelegt. Portionenweise wurde eine Lösung von 12 g (0.17 Mol) Natriumnitrit in ca. 50 ml Wasser unter den Flüssigkeitsspiegel eingetropft, bis Geruch nach salpetriger Säure auftrat und Kaliumjodid-Stärkepapier durch Blaufärbung den Säureüberschuß anzeigte.

In einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Sulfierkolben wurde eine Kalium-kupro-cyanid-Lösung, hergestellt aus 24 g (0.27 Mol)

*Bezogen bei: Ega-Chemie KG., Keppler & Reif, Steinheim a.A.(D) bzw. Aldrich, Chemical Co., Inc., Milwaukee 10, Wisconsin (USA).

Kupfer-I-cyanid und 45 g (0.69 Mol) Kaliumcyanid in etwa 150 ml Wasser, vorbereitet. Die klare, komplexe Lösung wurde auf 60°- 70° aufgeheizt und die kalte Diazoniumsulfat-Lösung langsam zutropfen gelassen. Nach beendeter Zugabe, wobei sich ein dünnflüssiges, braunes Öl abschied, wurden 250 ml konz. Salzsäure zugetropft; es bildete sich eine schwarze, harzige Koagulation.

Das saure Gemisch wurde drei Stunden lang mit Wasserdampf behandelt und das Destillat, zunächst braunes, dann gelbes und schließlich farbloses Öl vermischt mit Wasser, mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherischen Schichten wurden abgetrennt, mit 2 n Natronlauge geschüttelt und danach mit Wasser neutral gewaschen. Bei dieser Manipulation trat abwechselnd grüne, blaue und rote Farbe in den Ätherschichten auf. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann abdestilliert.

Das verbliebene Rohprodukt, ein rotbraunes Öl, wurde in heißem Methanol gelöst. In der Kälte kristallisierte ein rotbrauner Kristallkuchen von etwa 11 g aus. Dieser wurde in Methanol gelöst und durch Kochen am Rückfluss mit Tierkohle gereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Methanol ergaben sich weiße Nadeln vom Fp. 34°- 35°.

Obiger Ansatz wurde fünfmal durchgeführt und die vereinigten Endprodukte nochmals aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 38.5 g = 36 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$8.04 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Nitrils in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
224 mμ (4.29)	244 mμ (3.58)
263 mμ (4.03)	287 mμ (2.98)
310 mμ (3.22)	

XXIII. m-Methylmercapto-benzoesäure

Nach der Vorschrift von Th. Zincke, J. Müller (23) wurden 38 g (0.25 Mol) m-Methylmercapto-benzonitril XXII. und 38 g festes Kaliumhydroxyd in 230 ml Alkohol mit 120 ml Wasser gelöst und bis zum Aufhören des Ammoniakgeruches unter Rückfluss gekocht. Nach 572 Stunden (24 Tagen!) war die Verseifung beendet.

Der Alkohol wurde abdestilliert, die stark alkalische Lösung mit viel Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure die Säure als weißer Niederschlag ausgefällt. Nach dem Abtrennen des Kristallbreies mußte dieser mit viel Wasser gewaschen werden, um anhaftendes Kaliumchlorid zu entfernen. Der gereinigte Niederschlag wurde sodann in kaltem Alkohol gelöst und die klare Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. In der Kälte kristallisierte die m-Methylmercapto-benzoesäure als weiße Blättchen vom Fp. 129°- 131° aus; die Mutterlauge ergab noch weitere Kristallisationen.
Ausbeute: 38.9 g = 90 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$4.28 \cdot 10^{-5}$ (kurzwelliger Bereich) bzw. $1.71 \cdot 10^{-4}$ (langwelliger Bereich) molare Lösungen der Säure in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
214 mμ (4.29)	246 mμ (3.79)
258 mμ (3.94)	283 mμ (2.75)
311 mμ (3.12)	

XXIV. m-Methylmercapto-benzoesäure-methylester

Nach K. Brand, W. Gabel, E. Rosenkranz (2) wurden 38.5 g (0.23 Mol) m-Methylmercapto-benzoesäure XXIII. in 300 ml Methanol heiß gelöst. Während das Gemisch unter Rückfluss kochte, wurde sechs Stunden lang trockenes Salzsäuregas durch die Lösung geleitet und anschließend etwa 300 ml Wasser dem Gemisch zugegeben.

Die wässrig-methanolische Lösung wurde nun dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die drei Ätherextrakte wurden anschließend nacheinander mit Wasser, 2 n Sodalösung und wiederum mit Wasser gewaschen bis das pH des Wassers neutral war. Die Ätherfraktionen wurden über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Die verbliebene, gelbbraune Flüssigkeit wurde im Hochvakuum bei Kp. 114°- 115°/1-2 mm destilliert.

Das Reinprodukt des Esters war eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch.
Ausbeute: 38.5 g = 94 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$7.34 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Esters in Alkohol, farblos.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
226 mμ (4.30)	248 mμ (3.80)
259 mμ (3.93)	284 mμ (2.53)
313 mμ (3.10)	

XXV. m.m'.m"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol

In einem gut getrockneten Sulfierkolben, versehen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 3 g (0.12 Mol) gereinigte und aktivierte Magnesiumspäne (vergl. XV.) in ca. 60 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und erwärmt. Das Magnesium wurde weiter aktiviert durch Zugabe von Methyljodid, wobei sofort Reaktion einsetzte.

Unmittelbar nach Einsetzen der Reaktion, wurden 22 g (0.10 Mol) m-Brom-thioanisol XIX., in etwa 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, zugetropft. Ohne äußeres Erwärmen löste sich das Magnesium unter selbständigem Sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch zwei Stunden lang unter Rückfluss gekocht.

Nach dem die Lösung abgekühlt war, wurden 10 g (0.05 Mol) m-Methylmercapto-benzoesäure-methylester XXIV., in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, langsam zugetropft. Das Gemisch erwärmte sich und färbte sich grün. Es wurde noch eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht und dann unter Kühlung im Eiswasserbad über Nacht stehen gelassen.

Das Reaktionsgemisch wurde danach kurz aufgekocht und anschließend mit Eisstückchen und 2 n Schwefelsäure zerlegt. Unter leichter Erwärmung bildete sich ein gelbes Öl, welches sich in der organischen Phase löste. Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert und das wässrig-saure Gemisch fünf Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand im Destillierkolben, große, graue im Wasser schwimmende Flocken, wurde dreimal mit frischem Äther extrahiert und die Ätherfraktionen nacheinander mit 2 n Sodalösung und 2 n Schwefelsäure geschüttelt. Schließlich wurden die ätherischen Lösungen mehrere Male mit Wasser gewaschen, bis dieses den pH-Wert 7 hatte. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert.

Das zurückgebliebene Rohprodukt, ein rotbraunes, gelbstichiges Öl, bildete bei Raumtemperatur ein zähes Harz. Es widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und deren Gemischen.

Das Harz wurde daraufhin einer fraktionierten Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unterworfen. Zunächst destillierte ein brauner Vorlauf über, und bei einer Ofentemperatur von 200°- 290°/0.02 mm siedete die gelbbraune Hauptfraktion. Als Rückstand verblieb ein Teer von zwiebelartigem Geruch. Das gelbbraune Rohdestillat wurde nun achtmal mit der Kugelrohrdestillationsapparatur reindestilliert. Nach dem Abtrennen der Vorläufe und Rückstände verblieb ein trübgelbes, bei Raumtemperatur äußerst zähes Harz vom Kp. 225°- 250°/0.01 mm.

Das reine Carbinol löst sich gut in Äther, Methanol und Methylenchlorid. In Benzol, Aceton und Alkohol ist es sehr schwer löslich. Eine Lösung in Eisessig wurde mit wenigen Tropfen Perchlorsäure 70 % versetzt. Das Gemisch färbte sich blau. Bei weiterer Zugabe von Perchlorsäure wechselte die Farbe nach Violett, um schließlich bei einem Mischungsverhältnis Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 in Gelbgrün überzugehen, welches nach einiger Zeit in intensives Rot umschlägt. Wurde zu dieser rot gefärbten Lösung Wasser zugegeben, so trat Hydrolyse ein unter Farbwechsel über Violett nach Farblos.

Das reine Carbinol widerstand allen Kristallisationsversuchen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und deren Gemischen. Aus den verschiedenen, heißen, homogenen Lösungen schied sich lediglich - auch nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte - wieder unverändertes Harz am Gefäßboden ab. Versuche zur Darstellung eines kristallisierten Perchlorates und Borfluorates mißlangen ebenfalls.
Ausbeute: Rohprodukt! 18.7 g = 86 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
Das Carbinol löste sich in Eisessig-Perchlorsäure 70 % 1:1 zuerst gelbgrün, dann rot; daher war nur eine qualitative Messung möglich.

λ max.:	318 mμ,	424 mμ,	590 mμ
nach 10 Minuten:	" 318 mμ,	424 mμ,	577 mμ
nach 45 Minuten:	" 318 mμ,	423 mμ,	560 mμ
nach 3:5 Stunden:	" 318 mμ,	- ,	556 mμ

Analysenwerte: $C_{22}H_{22}O\,S_3$ (398.6)

Berechnet:	C 66.3 %	H 5.6 %	S 24.1 %
Gefunden:	C 66.7 %	H 5.7 %	S 22.9 %

Nach der Methode von A. Baeyer, V. Villiger (15) wurde die Hydrolysenempfindlichkeit von m.m'.m"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol titrimetrisch bestimmt.

Wie schon bei der Bestimmung der Hydrolysenbeständigkeit von p.p'-Dimethylmercapto-triphenyl-carbinol VI. detailliert beschrieben, wurden 0.114 g (0.286 Millimol) des Carbinols eingewogen und in 5 ml Eisessig gelöst. Die sich bei Zusatz der Schwefelsäure blau färbende Lösung wurde dann auf die farblose Vergleichslösung zurücktitriert.

Verbrauchte Menge Alkohol 75 % (Mittelwert): 0.9 ml
Verbrauchte Menge pro Millimol Carbinol: 3.1 ml

p.p'-Tetramethyl-diamino-diphenyl-methylmercapto-carbenium-jodid

Nach der Vorschrift von E. D. Gern (24) wurden in einem Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler, 50 g (0.18 Mol) Michler's Thioketon* in 500 ml Benzol aufgeschlämmt. 50 g (0.36 Mol) Methyljodid wurden dazu gegeben und das Ganze eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht, wobei nach und nach das in Benzol unlösliche Jodmethylat des Michler'schen Thioketons als grünglänzende Kristalle ausfiel. Das Produkt wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen hatte die Substanz den Fp. 170° - 172°, stark abweichend vom Schmelzpunkt von E. D. Gern, welcher den Fp. 108° angibt.

Das reine Jodmethylat riecht äußerst stark nach Mercaptan. Es löst sich gut in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser mit intensiv blauer Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.
Ausbeute: 75.3 g = 99 % der Theorie.

Absorptionsspektrum:
$3.76 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung des Jodmethylats in Eisessig, blau.

λ max. (log ε):	λ min. (log ε):
298 mμ (4.02)	324 mμ (3.84)
371 mμ (4.12)	410 mμ (3.84)
447 mμ (4.18)	483 mμ (3.22)
591 mμ (4.56)	

*Präparat aus der Sammlung von Prof. R. Wizinger.

Zusammenfassung

1. Die Synthese der neun Triphenylcarbinole mit je einer, zwei oder drei Methylmercapto-Gruppen in o-, m- und p-Stellung wird beschrieben. Die Verbindungen der o- und p-Reihe waren bereits von K. Brand und Mitarbeitern dargestellt worden, doch erwies es sich als notwendig, die Darstellungsmethoden zum Teil erheblich abzuändern.

Die Spektren der Triphenyl-mercapto-carbeniumsalze wurden quantitativ ausgemessen, desgleichen die zugehörigen Absorptionsspektren der Ausgangs- und Zwischenprodukte. Beim m.m'.m"-Trimethylmercapto-triphenyl-carbenium-perchlorat konnte wegen der Zersetzlichkeit des Präparates nur eine qualitative Messung erfolgen.

2. Wir stellen fest, daß in Triphenyl-carbeniumsalzen p-ständige CH_3S-Gruppen stärker bathochrom wirken als p-ständige CH_3O-Gruppen, daß sie aber wesentlich weniger basizitätsverstärkend sind als diese.

Auch in der o-Stellung wirkt der CH_3S-Substituent stärker bathochrom als der CH_3O-Substituent. Beide Auxochrome wirken in o-Stellung stärker bathochrom als in p-Stellung. Die Hydrolysenbeständigkeit der Farbsalze mit diesen Auxochromen in o-Stellung ist geringer als die der Farbsalze mit p-ständigen Auxochromen.

In m-Stellung zeigt die Methylmercapto-Gruppe ebenfalls stärkere bathochrome Effekte als die Methoxy-Gruppe. Der Einfluß der m-ständigen Auxochrome auf die Hydrolysenbeständigkeit ist sehr gering. Die Absorptionsmaxima der Farbsalze der m-Reihe liegen bei kürzeren Wellen als bei denjenigen der o-Reihe; doch sind die bathochromen Effekte sehr beträchtlich. Die m-Methoxy-Farbsalze absorbieren bei längeren Wellen als die p-Methoxy-Farbsalze. Die Maxima der m-Methylmercapto-Farbsalze unterscheiden sich nicht sehr wesentlich von denjenigen der p-Reihe. Bei den Farbsalzen der beiden m-Reihen sind die log ε-Werte im Vergleich zu den Verbindungen der o- und p-Reihe abgesunken.

3. In den p-Reihen wirkt die dritte Methoxy- bzw. Methylmercapto-Gruppe hypsochrom, wenn auch schwächer als bei den Farbsalzen mit Amino-, Dimethylamino-, Phenylamino- und Oxeniat-Auxochromen.

In der Reihe der o- und m-Methoxy- und Methylmercapto-triphenyl-carbeniumsalze wirkt das dritte Auxochrom nicht hypsochrom, sondern bathochrom.

4. Beim Übergang vom o- und m-Monomethylmercapto-triphenyl-carbeniumsalz zu den o.o'- und m.m'-Dimethylmercapto-Farbsalzen ist ein hypsochromer Effekt zu beobachten. Die Einführung des zweiten Auxochroms wirkt also nicht bathochrom.

5. Im Gegensatz zu den klassischen Auxochromen, bei denen in Übereinstimmung mit der Brooker'schen Mittelwertsregel negative Abweichungen gefunden wurden, ergeben sich für die Farbsalze mit einer CH_3O- bzw. CH_3S-Gruppe in o-, m- und p-Stellung, sowie für die Auxochrome C_6H_5-O-, C_6H_5-S- und C_6H_5-Se- in der p-Reihe, positive Abweichungen vom Mittelwert.

6. Mit der gebotenen Zurückhaltung wird ein Deutungsversuch für die hier festgestellten Erscheinungen zur Diskussion gestellt. Demnach soll die ungewöhnlich starke, bathochrome Wirkung der Methylmercapto-Gruppe und verwandter Auxochrome, ohne entsprechende basizitätsverstärkende Wirkung, zurückzuführen sein auf eine innere Donator-Akzeptor-Beziehung (charge transfer), wie dies auch für den Verteilungssatz der Auxochrome angenommen wird.

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig...

Johann Wolfgang von Goethe

Literaturverzeichnis

Für die Abkürzungen der Zeitschriftentitel sind die Anweisungen von Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, 3. Ergänzungswerk maßgebend.

(1) K. Brand, O. Stallmann, W. Groebe, H. Stein — J. pr. 109, 1 (1925)

(2) K. Brand, W. Gabel, E. Rosenkranz — B. 70, 296 (1937)

(3) Mortimer, I. Kamlet, Organic Electronic Spectral Data — 1, (1946-1952)

(4) G. Pissiotas — Diss. Basel (1964)

(5) O. H. Wheeler, L. A. Kaplan, Organic Electronic Spectral Data — 3, (1956-1957)

(6) G. Schultz, Farbstoff-Tabellen, 7. Auflage, Leipzig — 1, 332 (1931)

(7) A. Baeyer, V. Villiger — B. 37, 2848 (1904)

(8) H. E. Ungnade, Organic Electronic Spectral Data — 2, (1953-1955)

(9) J. P. Phillips, F. C. Nachod, Organic Electronic Spectral Data — 4, (1958-1959)

(10) H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart — 501 (1911)

(11) H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution, Stuttgart — 11, 34 (1906)

(12) H. Kauffmann, W. Franck — B. 39, 2722 (1906)

(13)	H. Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart	294 (1920)
(14)	H. Kauffmann, F. Kieser	B. 46, 3788 (1913)
(15)	A. Baeyer, V. Villiger	B. 35, 3013 (1902)
(16)	K. Brand, O. Stallmann	J. pr. 107, 358 (1924)
(17)	E. Campaigne, W. W. Meyer	J. org. Chem. 27, 2835 (1962)
(18)	K. Brand, W. Vogt	J. pr. 107, 383 (1924)
(19)	M. T. Bogert, A. Stull	Org. Synth. 1, 220 (1948)
(20)	K. Brand	B. 42, 3463 (1909)
(21)	K. Brand, O. Stallmann	B. 54, 1578 (1921)
(22)	Hoechster Farbwerke, DRP Nr. 203 882	Frdl. 9, 545 (1908)
(23)	Th. Zincke, J. Müller	B. 46, 775 (1913)
(24)	E. Gern	Diss. Zürich (1942)
(25)	F. Kehrmann, M. Sandoz	B. 51, 915 (1918)
(26)	L. G. S. Brooker, Frontiers in Chemistry, Interscience Publishers Inc., New York	3, 63 (1945)
(27)	J. Nyss, A. van Dormael	Bl. Soc. chim. Belg. 65, 809 (1956)
(28)	L. Soder, R. Wizinger	Helv. 42, 1779 (1959)
(29)	R. Wizinger	Chimia 15, 89 (1961)
(30)	W. R. Orndorff, R. C. Gibbs, S. A. McNulty	Am. Soc. 47, 2767 (1925)
(31)	W. R. Orndorff, R. C. Gibbs, S. A. McNulty, C. V. Shapiro	Am. Soc. 49, 1545 (1927)
(32)	W. Dilthey, F. Harenberg	J. pr. 136, 49 (1933)
(33)	A. Baeyer	A. 354, 152 (1907)
(34)	H. Arndt	Diss. Basel (1961)
(35)	K. Kokkinos	Diss. Basel (1964)

(36) R. Wizinger — Chimia 19, 339 (1965)

(37) F. Kröhnke — Ang. Ch. 64, 401 (1952)

(38) F. Kröhnke — B. 90, 2236 (1957)

(39) F. Kröhnke — J. pr. 6, 235 (1958)

(40) R. Wizinger, D. Dürr — Helv. 46, 2167 (1963)

Curriculum vitae

Am 9. November 1935 wurde ich, Manfred Kollek, als Sohn des Chemikers Dr. Ing. Leo Kollek und seiner Ehefrau Hanna, geborene Schütte, in Ludwigshafen am Rhein (D) geboren.

Von 1941 bis 1946 absolvierte ich die Volksschule, deren Besuch wegen der Kriegsereignisse mit Unterbrechungen und an mehreren Schulen erfolgte. 1943 bis 1944 befand ich mich in Petrowitz in Oberschlesien, der heutigen Tschechoslowakei. Im Jahre 1946 kehrte ich nach Ludwigshafen am Rhein zurück und besuchte dort von Oktober 1946 an das Staatliche Naturwissenschaftliche Gymnasium, wo ich im März 1955 die Reifeprüfung ablegte.

Im April 1955 wurde ich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert. Zur Hauptstudienrichtung Chemie wählte ich Physikalische Chemie, Mineralogie und Pharmakologie als Nebenfächer. Den normalen Verlauf meines Studiums mußte ich, bedingt durch Unfälle, verschiedentlich unterbrechen.

Während der Semesterferien arbeitete ich mehrmals als Werksstudent in der chemischen Industrie. Außerdem besuchte ich je eine Sprachschule in Paris und in Bournemouth in England.

Im April 1963 begann ich am Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. phil. nat. R. Wizinger vorliegende Dissertationsarbeit.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Chemie:	R. Wizinger, T. Reichstein, H. Erlenmeyer, C. Grob, S. Fallab, Ch. Tamm, M. Brenner, H. Dahn, W. Jenny, A. Marxer, K. Menzi
Physikalische Chemie:	W. Kuhn†, M. Thürkauf, H. Mohler, H. Labhardt
Physik:	P. Huber, E. Miescher
Mineralogie:	E. Wenk, P. Bearth
Pharmakologie:	K. Bucher
Zoologie:	A. Portmann, R. Schenkel
Nationalökonomie:	E. Salin, G. Bombach, H. Zimmermann
Kunstgeschichte:	J. Gantner
Philosophie:	K. Jaspers